



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR
Engenharia

Avaliação da capacidade reativa de solos residuais destinados à infiltração de águas residuais tratadas

Flora Cristina Meireles Silva

Tese para obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Civil
(3º ciclo de estudos)

Orientador: Prof. Doutor António João Carvalho de Albuquerque
Co-orientador: Prof. Doutor Victor Manuel Pissarra Cavaleiro

Covilhã, Dezembro de 2015

Dedicatória

Dedico este trabalho de investigação:

aos meus pais, António e Rosa

à minha querida irmã, Diana

Ao “Neco”
que foi o meu amigo de todas as “horas”, “minutos” e “segundos”...

Agradecimentos

A realização da presente Tese de Doutoramento foi possível com um conjunto de apoios institucionais e pessoais que merecem ser reconhecidos.

Os apoios institucionais devem-se à Universidade da Beira Interior (UBI), em particular ao Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura (DECA) e ao Instituto Politécnico de Bragança (IPB), em particular à Escola Superior de Tecnologia e Gestão (ESTiG). À UBI, devo a minha Licenciatura e Mestrado em Engenharia Civil, e agradeço o acolhimento para a realização deste trabalho de investigação ao qual me propus. À ESTiG devo a oportunidade que me deram para desenvolver a minha atividade académica e científica, onde lecionar e investigar constituem para mim um enorme privilégio e satisfação.

No que refere aos apoios pessoais, o meu profundo agradecimento ao Prof. Doutor António Albuquerque, na qualidade de Orientador científico do presente estudo. O Prof. Albuquerque, como Orientador, foi insuperável na condução e acompanhamento deste trabalho. Agradeço profundamente a disponibilidade permanente, o incentivo constante e a orientação fundamentais. Agradeço a amizade e não me vou esquecer de uma frase que uma vez me disse “... é nestes momentos que a força de vontade supera as dificuldades”. Um especial agradecimento ao Prof. Doutor Victor Cavaleiro, na qualidade de Co-orientador científico desta Tese, por todo o apoio, ensinamentos e boa disposição com que sempre me recebeu. Para mim foi um privilégio poder ter sido orientada por estes dois Professores, os quais me transmitiram contributos valiosos nas suas áreas de conhecimento científico.

Ao meu colega de Doutoramento e amigo, António Carvalho, que esteve sempre lá quando precisei. À Sónia Ladeira, pela amizade e por todo o apoio sempre que lhe pedi.

À “equipa das colunas”, Piotr Strzyżewski, Luís Dias e Hélder Abrantes, um muito obrigada pela boa disposição no trabalho e acima de tudo, por termos sido uma equipa.

Agradeço à Prof.^a. Doutora Margarida Arrobas, da Escola Superior Agrária de Bragança (ESA), à colega Hermínia Morais, ao Sr. Octávio Pereira e ao Sr. João Pires da ESTiG, à Eng.^a Ana Paula Gomes do Centro de Ótica da UBI, à Prof.^a Doutora Dina Mendonça do Departamento de Química da UBI e ao Prof. Doutor Abílio Silva do Departamento de Eletromecânica da UBI, pela disponibilidade na realização de ensaios ao solo e na interpretação de alguns resultados.

Às Águas do Zêzere e Côa, por todo o apoio e dados fornecidos relativos à Estação de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) de Vila Fernando, em especial ao Dr. Renato Craveiro que foi incansável no apoio prestado durante o período de estudo.

À colega de Doutoramento Lúcia Amado e ao Prof. Doutor Pedro Rodrigues do Instituto Politécnico da Guarda (IPG) pelos dados de qualidade relativos à monitorização da ETAR de Vila Fernando, em especial dados de parâmetros inorgânicos, metais pesados e microbiológicos.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT), através do Projeto PTDC/AMB/73081/2006, por ter permitido o financiamento que permitiu obter dados para este trabalho.

Agradeço à D. Filomena Dias e às funcionárias do Gabinete de Relações Públicas (GRP) da UBI, pelas reservas semanais de alojamento na Residência de Docentes.

Um especial agradecimento à Prof^a. Doutora Maria João Pereira, subdiretora da ESTiG, pela atenção que sempre teve na elaboração do meu horário, de forma a permitir que me deslocasse semanalmente à Covilhã.

Ao Departamento de Construções Cívicas e Planeamento da ESTiG, em especial aos colegas e amigos Prof. Doutor Jorge Lopes e Mestre Isabel Abreu. Às colegas do Departamento de Matemática, agradeço o apoio, nas três últimas semanas antes de entregar esta Tese.

À colega Paula Barros, por ter tido sempre, mas sempre, uma palavra amiga, sempre que mais precisei.

Aos meus amigos do “Alameda”, D. Hermínia, D. Fátima e Sr. João, pelos bons momentos e preocupação demonstrada.

Aos meus pais, António e Rosa, meu porto seguro, por me incentivarem e ajudarem sempre e acima de tudo por me fazerem perceber, todos os dias, que só sou feliz se percorrer este caminho. Agradeço a companhia nas inúmeras viagens que fizemos para a Covilhã no decorrer deste percurso. Desculpem as “rabugices” que pautaram os tempos menos fáceis.

À minha única e especial irmã Diana, pelas palavras de incentivo, pelos conselhos sempre acertados, pela paciência, e pela preciosa ajuda na formatação desta Tese.

Ao meu querido PP, pelo apoio e tolerância, e por me ajudar e estar sempre comigo.

A Deus, pela luz, sempre que invoquei o seu nome.

Resumo

A reutilização de águas residuais tratadas (ART) é praticada, na maioria dos casos, como uma estratégia de conservação da água em regiões onde os recursos hídricos são escassos, mas também por motivos ambientais, a fim de preservar a qualidade da água de meios recetores, reduzindo a descarga de efluentes de estações de tratamento de águas residuais (ETAR). Nos próximos anos, muitas regiões em Portugal e no Mundo, vão consumir mais água, não só para atividades domésticas e industriais, mas também para atividades agrícolas e recreativas (e.g. rega de campos de golfe, áreas desportivas e de lazer), uma vez que o Turismo é uma das apostas de desenvolvimento de muitas regiões. Assim, a recarga artificial de aquíferos (RAQ) pode constituir uma alternativa para o restabelecimento de volumes de água subterrânea que poderão ser utilizados para satisfazer parte das necessidades daquelas atividades.

As características do efluente tratado da ETAR de Vila Fernando (Guarda), sugeriam que poderia ser utilizado para a RAQ, uma vez que não há atividade agrícola relevante naquela região e as características do solo pareciam favoráveis à sua infiltração. A RAQ é uma opção válida de reutilização, muito utilizada em várias regiões do Mundo, e pouco considerada em Portugal. Recolheram-se amostras de solo na Quinta de Gonçalo Martins (Guarda) para, em laboratório, avaliar o potencial de remoção de poluentes residuais e patogénicos presentes nos efluentes tratados, que podiam contaminar os recursos hídricos subterrâneos. O solo pode, alternativamente, ser utilizado em bacias de infiltração, retenção ou detenção, previamente à infiltração de efluentes tratados no solo, substituindo o material reativo que normalmente é utilizado para remoção de poluentes e patogénicos. Para perceber os mecanismos de remoção de poluentes e patogénicos no solo, estabeleceu-se um exaustivo plano de ensaios com três materiais de enchimento: solo residual, componente fina do solo (fração inferior a 0,075 mm) e areia de rio.

Os resultados das análises realizadas ao solo residual indicam que este apresenta características favoráveis à infiltração de ART, isto é, o complexo argilo-coloidal deste solo apresenta propriedades reativas que lhe permitem remover poluentes por mecanismos de sorção, bem como uma superfície específica adequada para o desenvolvimento do biofilme com capacidade para remover poluentes e patogénicos através de mecanismos de biodegradação. Os ensaios de hidrodinâmica permitiram verificar que, nas camadas superiores do meio de enchimento, podem, ao fim de oito meses, desenvolver-se zonas mortas e curto-circuito hidráulico que podem diminuir a eficiência de remoção de poluentes no tempo.

Realizaram-se ensaios de sorção em *batch*, com o fino do solo e baixas razões solo/líquido, para avaliar a remoção de metais pesados (cromo, cobre, níquel, chumbo e zinco), matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato, em tempos de contacto curtos (24 horas). As maiores

remoções foram para o chumbo, seguido do zinco, níquel, cobre e crómio, presumindo-se que tenha ocorrido essencialmente por permuta catiónica, com catiões que se libertaram do complexo argilo-coloidal, e por adsorção. O modelo de pseudo-primeira ordem explicou a cinética de sorção para os cinco metais, matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato. Quando o estado de equilíbrio foi atingido, a remoção destes compostos foi explicada pela isotérmica de Freundlich.

Foram realizados ensaios de sorção e biodegradação em três colunas laboratoriais, com solo, fino do solo e areia e elevadas razões solo/líquido, para avaliar a remoção de metais pesados (crómio, cobre, níquel, chumbo e zinco), matéria orgânica, amónio, nitrato, fosfato e microrganismos patogénicos, em tempos de contacto longos (3,5 dias por ciclo, num total de 35 dias), alimentação descontínua e contínua, que permitiram simular a remoção de poluentes presentes em ART, em sistemas como, leitos filtrantes, bacias de detenção, retenção ou infiltração e até no solo.

Os cinco metais pesados foram removidos, a taxas elevadas, no solo e fino do solo, por complexação/precipitação na forma de hidróxidos. A matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato foram removidos a taxas elevadas no solo e fino do solo, quer em sistemas de alimentação descontínua, quer em sistemas de alimentação contínua. A matéria orgânica e formas de azoto foram removidos por mecanismos de biodegradação, nomeadamente por remoção carbonácea, nitrificação e desnitrificação, enquanto o fosfato foi removido por complexação/precipitação. Os microrganismos patogénicos foram removidos por filtração e adsorção às partículas do solo e fino do solo. A areia apresentou uma remoção relativamente baixa de poluentes e quase nula de patogénicos.

A utilização de solos residuais para infiltração de ART para RAQ, quer diretamente no solo, quer em infraestruturas de detenção, retenção ou infiltração, permite uma boa remoção de poluentes residuais e patogénicos de ART, garantindo a proteção das águas subterrâneas e pode ainda constituir uma solução económica, no caso da substituição de materiais de enchimento tradicionais em estruturas de tratamento.

Palavras-chave

Reutilização; Águas residuais tratadas; Recarga de aquíferos; Infiltração; Solos residuais; Hidrodinâmica; Sorção; Biodegradação

Abstract

The reuse of the treated wastewater can be used as a water conservation strategy in regions with water scarcity, but also for environmental reasons, for preserving the quality of the natural sources of water, which normally receives the discharge of streams from wastewater treatment plants (WWTP). In the coming years, in many regions in Portugal and worldwide, will need to consume more water, not only for domestic and industrial activities, but also for agricultural and recreational activities (*e.g.* irrigation of golf courses, and sports and leisure areas), since tourism is one of the development of many regions. Thus, the artificial aquifer recharge can be an alternative way for restoring groundwater volumes that can be used for satisfying some of the demands of those activities.

The characteristics of the treated effluent from the WWTP of Vila Fernando (Guarda), suggested that it could be used for aquifer recharging, since there is no significant agricultural activity in the region and the soil characteristics seemed favourable to its infiltration. The aquifer recharge is a valid option for reclaimed water reuse, widely used in various regions of the world, and little considered in Portugal. Soil samples from Quinta Gonçalo Martins (Guarda), were analysed in the laboratory to assess their potential for removing residual pollutants and pathogens present in the treated effluents, which could contaminate groundwater resources. The soil may alternatively be used in infiltration, retention or detention ponds prior to infiltration of treated wastewater in the soil, replacing the classical reactive material that is commonly used for removal of pollutants and pathogens. To understand the mechanisms of removal of pollutants and pathogens in the soil, it was set up a comprehensive plan of experiments with three filling materials: residual soil, fine soil component (fraction less than 0.075 mm) and alluvial sand.

The results of the analyses on soil indicate that it has favourable characteristics to allow the infiltration of treated wastewater, *i.e.*, the clay colloid complex of this soil has reactive properties that allow it to remove pollutants through sorption mechanisms, as well as an adequate specific surface for biofilm development with capacity for removing pollutants and pathogens through biodegradation mechanisms. The hydrodynamic experiments allowed verifying that, in the upper layers of the soils, after eight months of operation, it was develop dead zones and hydraulic short circuit, which can reduce pollutant removal over time.

Sorption experiments were developed in *batch* setups with fine soil, for lower ratios soil/liquid to evaluate the removal of heavy metals (chromium, copper, nickel, lead and zinc), organic matter, ammonium, nitrate and phosphate in short contact periods (24 hours). The removal was higher for lead, followed by zinc, nickel, cooper and chromium, which seems to have occurred essentially by ion exchange with cations of the clay colloid complex, and adsorption.

The pseudo-first order model has explained the sorption kinetics for the five metals, organic matter, ammonium, nitrate and phosphate. When the steady-state conditions were reached, the removal of all compounds was explained by the Freundlich isotherm.

Sorption and biodegradation experiments were developed in three laboratory columns with soil, fine soil and sand, with high ratios soil/liquid, to evaluate the removal of heavy metals (chromium, copper, nickel, lead and zinc), organic matter, ammonium, nitrate, phosphate and pathogens, for long contact times (3.5 days per cycle, a total of 35 days), discontinuous and continuous feeding conditions, which allowed simulating the removal of pollutants present in treated wastewater in filter beds, and detention, retention or infiltration basins and soils.

The five heavy metals were removed at high rates in the soil and fine soil essentially by complexation/precipitation as hydroxides. Organic matter, ammonium, nitrate and phosphate were removed at high levels in soil and fine soil either in fed-*batch* system or in continuous feed systems. The removal of organic matter and nitrogen forms has occurred by biodegradation mechanisms, namely carbonaceous removal, nitrification and denitrification, whilst the removal of phosphate has occurred mainly through complexation/precipitation. The pathogenic microorganisms were removed by filtration and adsorption on soil particles and fine soil. Sand present a very low pollutant removal and insignificant pathogenic removal.

The use of residual soils for infiltration of treated wastewater for aquifer recharging, either directly on the ground or in detention, retention or infiltration basins, provides an excellent removal of pollutants and pathogenic from reclaimed water, ensuring the protection of groundwater and It may also be a cost effective solution in the case of replacement of traditional filler material of these structures.

Keywords

Reuse; Treated wastewater; Aquifer recharge; Infiltration; Residual soils; Hydrodynamic; Sorption; Biodegradation

Índice

Dedicatória	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Índice	xi
Lista de Figuras	xvii
Lista de Tabelas	xxvii
Lista de Acrónimos	xxxix

Capítulo 1	1
Introdução	1
1.1. Enquadramento e justificação do tema	1
1.2. Objetivos	4
1.3. Estrutura da Tese	5

Capítulo 2	7
Solos residuais como meios naturais filtrantes	7
2.1. Conceitos, origem e formação de solos residuais	7
2.2. Perfis típicos de formações rochosas e classificação dos graus de alteração	10
2.3. Metodologias de classificação de solos residuais	17
2.4. Características gerais de solos residuais	19
2.5. Propriedades de solos residuais com relevância na filtração reativa	21
2.5.1. Características de identificação. Classificação do solo	22
2.5.1.1. Granulometria	22
2.5.1.2. Limites de consistência ou de Atterberg	25
2.5.2. Propriedades físicas	28
2.5.2.1. Teor em água, pesos volúnicos, densidade das partículas sólidas, índice de vazios e porosidade	28
2.5.2.2. Permeabilidade	30
2.5.2.3. Superfície específica	34
2.5.3. Propriedades mineralógicas e físico-químicas	36
2.5.3.1. Minerais do solo	36
2.5.3.2. Avaliação dos minerais do solo	41
2.5.3.3. Capacidade de troca catiónica	49
2.5.3.4. Matéria orgânica	53
2.5.3.5. pH do solo	55

Capítulo 3.....	57
Filtração reativa na remoção de constituintes de águas residuais tratadas.....	57
3.1. Tratamento de águas residuais por infiltração no solo e sua reutilização	57
3.1.1. Necessidade da prática de reutilização de águas residuais tratadas.....	57
3.1.2. Reutilização como estratégia de conservação dos recursos hídricos.....	59
3.1.3. Características das águas residuais relevantes em reutilização	60
3.1.4. Aplicações da reutilização de águas residuais tratadas	64
3.1.4.1. Recarga artificial de aquíferos com águas residuais tratadas	65
3.2. Mecanismos de transporte de poluentes no solo	81
3.2.1. Transporte de massa por advecção	82
3.2.2. Transporte de massa por difusão e dispersão	83
3.2.3. Avaliação das características do transporte hidrodinâmico	84
3.2.3.1. Ensaio de traçagem	84
3.2.3.2. Uso de modelos matemáticos para estimar parâmetros caracterizadores da hidrodinâmica	86
3.3. Mecanismos de remoção e retenção de poluentes e patogénicos no solo	91
3.3.1. Sorção	91
3.3.1.1. Absorção e adsorção	92
3.3.1.2. Troca iónica	94
3.3.1.3. Complexação e precipitação	100
3.3.2. Remoção biológica de matéria orgânica, azoto, fósforo e microrganismos patogénicos	102
 Capítulo 4.....	 109
Plano experimental	109
4.1. Descrição das fases do plano experimental	109
4.2. Fase experimental I: Ensaio de caracterização dos materiais de enchimento	118
4.2.1. Considerações sobre a área de estudo e os materiais de enchimento	118
4.2.2. Ensaio de identificação. Classificação do solo	121
4.2.2.1. Granulometria	121
4.2.2.2. Limites de consistência ou de Atterberg	121
4.2.3. Ensaio de caracterização física	122
4.2.3.1. Teor em água, pesos volúmenes, densidade das partículas sólidas, índice de vazios, porosidade, permeabilidade e superfície específica	122
4.2.4. Ensaio de caracterização mineralógica e físico-química	122
4.2.4.1. Análise mineralógica por difração de raios-X	122
4.2.4.2. Análise morfológica e microestrutural por microscopia eletrónica de varrimento.....	123
4.2.4.3. Identificação espectral de elementos por espectroscopia de energia dispersiva	123
4.2.4.4. Análise estrutural por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier	123

4.2.4.5.	Capacidade de troca catiónica, matéria orgânica e pH do solo.....	124
4.3.	Instalação laboratorial	124
4.3.1.	Descrição dos filtros e dos meios de enchimento.....	124
4.4.	Fases experimentais II, IV e VIII: Ensaios de sorção em <i>batch</i> e em coluna	127
4.4.1.	Fase experimental II: Ensaios de sorção em <i>batch</i>	128
4.4.1.1.	Estudo da cinética de reação.....	128
4.4.1.2.	Estudo das isotérmicas de sorção.....	129
4.4.2.	Fase experimental IV: Ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados	130
4.4.3.	Fase experimental VIII: Ensaios de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados	131
4.5.	Fases experimentais III e VII: Ensaios de traçagem	132
4.6.	Fases experimentais V, IX, VI e X: Ensaios de biodegradação em coluna	134
4.6.1.	Fase experimental V: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético	134
4.6.2.	Fase experimental IX: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético	136
4.6.3.	Fase experimental VI: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano	137
4.6.4.	Fase experimental X: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano	138
4.7.	Fase experimental XI: Ensaios de dessorção em <i>batch</i>	140
4.8.	Fase experimental XII: Ensaios de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em <i>batch</i> e em coluna	141
Capítulo 5.....		143
Resultados e discussão.....		143
5.1.	Fase experimental I: Ensaios de caracterização dos materiais de enchimento .	143
5.1.1.	Ensaios de identificação e caracterização física.....	143
5.1.2.	Ensaios de caracterização mineralógica e físico-química	146
5.2.	Fase experimental II: Ensaios de sorção em <i>batch</i>	151
5.2.1.	Cinética de reação para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.....	151
5.2.2.	Isotérmicas de sorção para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	163
5.2.3.	Cinética de reação para CQO, N-NH ₄ , N-NO ₃ e P-PO ₄	176
5.2.4.	Isotérmicas de sorção para P-PO ₄	185
5.3.	Fases experimentais IV e VIII: Ensaios de sorção em coluna	188
5.3.1.	Fase experimental IV: Ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados	188
5.3.1.1.	Ensaios com solo.....	188
5.3.1.2.	Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia	193
5.3.2.	Fase experimental VIII: Ensaios de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados	203
5.3.2.1.	Ensaios com solo	203

5.3.2.2.	Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia	207
5.4.	Fase experimental XI: Ensaios de dessorção em <i>batch</i>	219
5.4.1.	Material resultante dos ensaios em <i>batch</i>	219
5.4.2.	Material resultante dos ensaios em coluna	224
5.5.	Fases experimentais III e VII: Ensaios de traçagem	229
5.5.1.	Determinação e análise das curvas DTR nos ensaios com solo	229
5.5.2.	Estimativa de parâmetros característicos de modelos que caracterizam as condições hidrodinâmicas nos ensaios com solo	235
5.5.2.1.	Soluções analíticas para os modelos ADR, NTS e ajustamento paramétrico	235
5.5.3.	Análise comparativa de resultados das curvas DTR nos ensaios com solo, fino do solo e areia.....	241
5.5.4.	Análise comparativa de resultados dos parâmetros característicos de modelos nos ensaios com solo, fino do solo e areia	243
5.6.	Fases experimentais V, IX, VI e X: Ensaios de biodegradação em coluna	249
5.6.1.	Fase experimental V: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético	249
5.6.1.1.	Ensaios com solo.....	249
5.6.1.2.	Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia	253
5.6.2.	Fase experimental IX: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético	261
5.6.2.1.	Ensaios com solo.....	261
5.6.2.2.	Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia	264
5.6.3.	Análise comparativa dos ensaios das Fases experimentais V e IX com os três materiais de enchimento	272
5.6.4.	Fase experimental VI: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano	287
5.6.4.1.	Ensaios com solo.....	287
5.6.4.2.	Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia	291
5.6.5.	Fase experimental X: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano	298
5.6.5.1.	Ensaios com solo.....	298
5.6.5.2.	Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia	302
5.6.6.	Análise comparativa dos ensaios das Fases experimentais VI e X com os três materiais de enchimento	311
5.7.	Fase experimental XII: Ensaios de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em <i>batch</i> e em coluna	325
5.7.1.	Material resultante dos ensaios em coluna	325
5.7.2.	Material resultante dos ensaios em coluna e em <i>batch</i>	327

Capítulo 6	331
Conclusões e proposta para trabalhos futuros	331
6.1. Conclusões.....	331
6.2. Proposta para trabalhos futuros	334
 Referências bibliográficas	335
 Lista de publicações realizadas	361
 Anexos	363
Anexo I: Resultados dos ensaios de sorção em coluna (Fases experimentais IV e VIII)	365
Anexo II: Resultados dos ensaios de dessorção em <i>batch</i> (Fase experimental XI)	379
Anexo III: Expressões matemáticas, reta de calibração e resultados dos ensaios de Traçagem (Fases experimentais III e VII)	385
Anexo IV: Resultados dos ensaios de biodegradação em coluna (Fases experimentais V, IX, VI e X)	403
Anexo V: Resultados dos ensaios de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em <i>batch</i> e em coluna (Fase experimental XII).....	431

Lista de Figuras

Figura 2.1: Perfil típico de um maciço rochoso com zona superficial alterada e com solos residuais	11
Figura 2.2: a), b), c) Exemplos de perfis de alteração de formações graníticas da região da Guarda	12
Figura 2.3: a) “Bola” residual de granito da Covilhã são, numa matriz arenosa, consequência da alteração facilitada pelo diaclasamento; b) Perfil de alteração típico de rocha ígnea	16
Figura 3.1: Ciclo de reutilização da água	60
Figura 3.2: Componentes de um sistema de recarga	68
Figura 3.3: Métodos de recarga artificial de aquíferos.....	69
Figura 3.4: Infiltração rápida	71
Figura 3.5: a) Fotografia aérea do Complexo de recarga artificial de Shafdan (Israel); b) Ilustração esquemática do processo de infiltração	75
Figura 3.6: Curva típica de saturação de sorvente em leito fixo	99
Figura 4.1: Localização da zona de recolha de solo para infiltração de águas residuais tratadas (manchas a azul) no extrato da Carta Geológica da Guarda: Folha 18-C)	119
Figura 4.2: Local de recolha da amostra de solo (Quinta de Gonçalo Martins, Guarda (x = 287498,95; y = 387656,69))	119
Figura 4.3: a) Processo de decapagem para recolha da amostra de solo, num dos locais selecionados, para infiltração de águas residuais tratadas; b) Secagem, em laboratório, da amostra de solo	120
Figura 4.4: Amostras de a) solo, b) fino do solo e c) areia	120
Figura 4.5: a) Analisador de partículas <i>COULTER</i> LS 200; b) Espetómetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	124
Figura 4.6: Representação esquemática dos filtros para realização dos ensaios em descontínuo (Fases experimentais IV, V e VI)	125
Figura 4.7: Filtros em operação nos ensaios em descontínuo (Fases experimentais IV, V e VI)	126
Figura 4.8: Representação esquemática dos filtros para realização dos ensaios em contínuo (Fases experimentais III, VII, VIII, IX e X)	126
Figura 4.9: Filtros em operação nos ensaios em contínuo (Fases experimentais III, VII, VIII, IX e X)	127
Figura 4.10: Equipamento utilizado nos ensaios de sorção em <i>batch</i> (Fase experimental II) 130	
Figura 4.11: Enchimento dos filtros com solução de metais pesados para os ensaios em descontínuo (Fase experimental IV)	131
Figura 4.12: Ensaios de traçagem: a) Injeção de traçador, b) Colunas após injeção do traçador, c) Topo das colunas após injeção de traçador (c-1) solo, c-2) fino do solo e c-3) areia)	133
Figura 4.13: Filtros em operação nos ensaios de biodegradação	136
Figura 4.14: a), b) Leitos de macrófitas da ETAR de Vila Fernando, Guarda	138
Figura 4.15: a), b) Recolha de água residual tratada na ETAR de Vila Fernando, Guarda	138
Figura 4.16: a) Amostras provenientes dos ensaios de sorção em <i>batch</i> ; b) Desmontagem das colunas; c) Amostras provenientes das colunas; d) Ensaio de dessorção em <i>batch</i> em execução	140
Figura 5.1: Curvas granulométricas do solo, fino do solo e areia e fusos granulométricos de análises granulométricas realizadas por Cavaleiro (2001) (cinza claro) e Rodrigues (2003) (cinza escuro)	144

Figura 5.2: Diagrama cumulativo da fração volumétrica correspondente ao fino do solo	145
Figura 5.3: Difractograma de raios-X - a) solo, b) fino do solo	146
Figura 5.4: Difractogramas de raios-X da amostra de solo (fração < 2 μ m), a) normal, b) glicolada, c) queimada	147
Figura 5.5: Imagens SEM do solo - a) ampliação de 35x, b) ampliação de 150x	148
Figuras 5.6: Imagens SEM do fino do solo - a) ampliação de 11000x, b) ampliação de 9000x	148
Figuras 5.7: Imagens SEM da areia - a) ampliação de 35x, b) ampliação de 50x	148
Figura 5.8: Espetro vibracional do fino do solo.....	150
Figura 5.9: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Cr, Série II.1, Ensaio II.1.1	154
Figura 5.10: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Cu, Série II.1, Ensaio II.1.2.....	154
Figura 5.11: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Ni, Série II.1, Ensaio II.1.3	154
Figura 5.12: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Pb, Série II.1, Ensaio II.1.4.....	155
Figura 5.13: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Zn, Série II.1, Ensaio II.1.5.....	155
Figura 5.14: Variação da concentração de Cr no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.1)	156
Figura 5.15: Variação da concentração de Cu no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.2)	156
Figura 5.16: Variação da concentração de Ni no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.3)	156
Figura 5.17: Variação da concentração de Pb no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.4)	157
Figura 5.18: Variação da concentração de Zn no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.5)	167
Figura 5.19: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Cr (Ensaio II.1.1)	158
Figura 5.20: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Cu (Ensaio II.1.2).....	158
Figura 5.21: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Ni (Ensaio II.1.3)	159
Figura 5.22: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Pb (Ensaio II.1.4).....	159
Figura 5.23: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Zn (Ensaio II.1.5)	159
Figura 5.24: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Cr e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.1, II.1.1 e II.2.1)	166
Figura 5.25: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Cu e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.2, II.1.2 e II.2.2)	167
Figura 5.26: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Ni e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.3, II.1.3 e II.2.3)	168
Figura 5.27: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Pb e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.4, II.1.4 e II.2.4)	169
Figura 5.28: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Zn e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.5, II.1.5 e II.2.5)	170

Figura 5.29: Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para o CQO, Série II.4, Ensaio II.4.1	178
Figura 5.30: Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para N-NH ₄ , Série II.4, Ensaio II.4.2	179
Figura 5.31: Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para N-NO ₃ , Série II.4, Ensaio II.4.3	179
Figura 5.32: Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para P-PO ₄ , Série II.4, Ensaio II.4.4.....	179
Figura 5.33: Variação da concentração de CQO no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.4.1)	180
Figura 5.34: Variação da concentração de N-NH ₄ no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.4.2)	180
Figura 5.35: Variação da concentração de N-NO ₃ no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.4.3)	180
Figura 5.36: Variação da concentração de P-PO ₄ no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.4.4)	181
Figura 5.37: Variação de q _s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para CQO (Ensaio II.4.1)	181
Figura 5.38: Variação de q _s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para N-NH ₄ (Ensaio II.4.2)	182
Figura 5.39: Variação de q _s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para N-NO ₃ (Ensaio II.4.3)	182
Figura 5.40: Variação de q _s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para P-PO ₄ (Ensaio II.4.4).....	182
Figura 5.41: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com P-PO ₄ e massa de fino do solo de 0,5 g (Ensaio II.4.4)	186
Figura 5.42: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série IV.1).....	189
Figura 5.43: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.1)	189
Figura 5.44: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.2)	189
Figura 5.45: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.3)	190
Figura 5.46: Variação da taxa de sorção (q _s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.1)	190
Figura 5.47: Variação da taxa de sorção (q _s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.2)	191
Figura 5.48: Variação da taxa de sorção (q _s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.3)	191
Figura 5.49: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com fino do solo (Série IV.2)	194
Figura 5.50: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série IV.3)	195
Figura 5.51: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IV.2.1).....	195
Figura 5.52: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IV.2.2).....	195
Figura 5.53: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IV.2.3).....	196
Figura 5.54: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.1)	196
Figura 5.55: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.2)	196

Figura 5.56: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.3)	197
Figura 5.57: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com fino do solo (Ensaio IV.2.1)	197
Figura 5.58: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com fino do solo (Ensaio IV.2.2)	198
Figura 5.59: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com fino do solo (Ensaio IV.2.3)	198
Figura 5.60: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.1)	198
Figura 5.61: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.2)	199
Figura 5.62: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.3)	199
Figura 5.63: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos ensaios da Fase IV, com os três materiais de enchimento (Ensaio IV.1.3, IV.2.3 e IV.3.3)	202
Figura 5.64: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série VIII.1)	203
Figura 5.65: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.1)	204
Figura 5.66: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.2)	204
Figura 5.67: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.3)	204
Figura 5.68: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.1)	205
Figura 5.69: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.2)	205
Figura 5.70: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.3)	205
Figura 5.71: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com fino do solo (Série VIII.2)	208
Figura 5.72: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série VIII.3)	209
Figura 5.73: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.1)	209
Figura 5.74: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.2)	209
Figura 5.75: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.3)	210
Figura 5.76: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.1)	210
Figura 5.77: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.2)	210
Figura 5.78: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.3)	211
Figura 5.79: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.1)	211
Figura 5.80: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.2)	211

Figura 5.81: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.3).....	212
Figura 5.82: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.1)	212
Figura 5.83: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.2)	212
Figura 5.84: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.3)	213
Figura 5.85: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos ensaios da Fase VIII, com os três materiais de enchimento (Ensaio VIII.1.3, VIII.2.3 e VIII.3.3)	216
Figura 5.86: Eficiências de remoção globais (TE-BE), dos cinco metais pesados, nos três materiais de enchimento (Fases experimentais IV e VIII).....	217
Figura 5.87: Concentração de Cr dessorvido (Ensaio XI.1.1)	219
Figura 5.88: Concentração de Cu dessorvido (Ensaio XI.1.2)	219
Figura 5.89: Concentração de Ni dessorvido (Ensaio XI.1.3)	220
Figura 5.90: Concentração de Pb dessorvido (Ensaio XI.1.4).....	220
Figura 5.91: Concentração de Zn dessorvido (Ensaio XI.1.5).....	220
Figura 5.92: Concentração de P-PO ₄ dessorvido (Ensaio XI.1.6).....	220
Figura 5.93: Concentração de Cr dessorvido (Ensaio XI.2.1)	221
Figura 5.94: Concentração de Cu dessorvido (Ensaio XI.2.2)	221
Figura 5.95: Concentração de Ni dessorvido (Ensaio XI.2.3)	221
Figura 5.96: Concentração de Pb dessorvido (Ensaio XI.2.4).....	222
Figura 5.97: Concentração de Zn dessorvido (Ensaio XI.2.5).....	222
Figura 5.98: Concentração de Cr dessorvido (Ensaio XI.3.1)	222
Figura 5.99: Concentração de Cu dessorvido (Ensaio XI.3.2)	223
Figura 5.100: Concentração de Ni dessorvido (Ensaio XI.3.3)	223
Figura 5.101: Concentração de Pb dessorvido (Ensaio XI.3.4)	223
Figura 5.102: Concentração de Zn dessorvido (Ensaio XI.3.5)	223
Figura 5.103: Concentração de Cr dessorvido (Ensaio XI.4.1)	225
Figura 5.104: Concentração de Cu dessorvido (Ensaio XI.4.2)	225
Figura 5.105: Concentração de Ni dessorvido (Ensaio XI.4.3)	225
Figura 5.106: Concentração de Pb dessorvido (Ensaio XI.4.4)	225
Figura 5.107: Concentração de Zn dessorvido (Ensaio XI.4.5)	226
Figura 5.108: Concentração de P-PO ₄ dessorvido (Ensaio XI.4.6)	226
Figura 5.109: Concentração de Cr dessorvido (Ensaio XI.5.1)	226
Figura 5.110: Concentração de Cu dessorvido (Ensaio XI.5.2)	226
Figura 5.111: Concentração de Ni dessorvido (Ensaio XI.5.3)	227
Figura 5.112: Concentração de Pb dessorvido (Ensaio XI.5.4)	227
Figura 5.113: Concentração de Zn dessorvido (Ensaio XI.5.5)	227
Figura 5.114: Concentração de P-PO ₄ dessorvido (Ensaio XI.5.6)	227
Figura 5.115: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.1 e VII.1.1)	230
Figura 5.116: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.2 e VII.1.2)	231
Figura 5.117: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.3 e VII.1.3)	231

Figura 5.118: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.4 e VII.1.4)	231
Figura 5.119: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.5 e VII.1.5)	232
Figura 5.120: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.6 e VII.1.6)	232
Figura 5.121: Variação de $t_{(m,\theta)}$ ao longo da coluna de solo para as fases de ensaios III e VII	234
Figura 5.122: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.1 e VII.1.1)	237
Figura 5.123: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.2 e VII.1.2)	238
Figura 5.124: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.3 e VII.1.3)	238
Figura 5.125: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.4 e VII.1.4)	238
Figura 5.126: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.5 e VII.1.5)	239
Figura 5.127: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.6 e VII.1.6)	239
Figura 5.128: Variação de N ao longo da coluna de solo para as Fases de ensaios III e VII ...	240
Figura 5.129: Variação de V_m ao longo da coluna de solo para as Fases de ensaios III e VII .	240
Figura 5.130: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.2.2 e VII.2.2)	245
Figura 5.131: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.2.3 e VII.2.3)	245
Figura 5.132: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.2.6 e VII.2.6)	246
Figura 5.133: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.1 e VII.3.1)	246
Figura 5.134: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.2 e VII.3.2)	246
Figura 5.135: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.3 e VII.3.3)	247
Figura 5.136: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.4 e VII.3.4)	247
Figura 5.137: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.5 e VII.3.5)	247
Figura 5.138: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.6 e VII.3.6)	248
Figura 5.139: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série V.1)	250
Figura 5.140: Variação de CQO ao longo dos ensaios com solo (Ensaio V.1.1 a V.1.3)	250
Figura 5.141: Variação de $N-NH_4$ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio V.1.1 a V.1.3)	250
Figura 5.142: Variação de $N-NO_3$ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio V.1.1 a V.1.3)	251
Figura 5.143: Variação de $P-PO_4$ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio V.1.1 a V.1.3)	251
Figura 5.144: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com o fino do solo (Série V.2)	254
Figura 5.145: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série V.3) ...	255
Figura 5.146: Variação de CQO ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio V.2.1 a V.2.3)	255
Figura 5.147: Variação de $N-NH_4$ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio V.2.1 a V.2.3)	255
Figura 5.148: Variação de $N-NO_3$ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio V.2.1 a V.2.3)	256
Figura 5.149: Variação de $P-PO_4$ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio V.2.1 a V.2.3)	256
Figura 5.150: Variação de CQO ao longo dos ensaios com areia (Ensaio V.3.1 a V.3.3)	256
Figura 5.151: Variação de $N-NH_4$ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio V.3.1 a V.3.3) ...	257
Figura 5.152: Variação de $N-NO_3$ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio V.3.1 a V.3.3) ...	257
Figura 5.153: Variação de $P-PO_4$ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio V.3.1 a V.3.3)	257
Figura 5.154: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de CQO, $N-NO_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$ nos ensaios da Fase V, com os três materiais de enchimento (Ensaio V.1.3, V.2.3 e V.3.3)	260

Figura 5.155: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série IX.1)	261
Figura 5.156: Variação de CQO ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IX.1.1 a IX.1.3)	262
Figura 5.157: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IX.1.1 a IX.1.3) ...	262
Figura 5.158: Variação de N-NO ₃ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IX.1.1 a IX.1.3) ...	262
Figura 5.159: Variação de P-PO ₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IX.1.1 a IX.1.3)	263
Figura 5.160: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com o fino do solo (Série IX.2)	265
Figura 5.161: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série IX.3) ...	266
Figura 5.162: Variação de CQO ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IX.2.1 a IX.2.3)	266
Figura 5.163: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IX.2.1 a IX.2.3).....	266
Figura 5.164: Variação de N-NO ₃ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IX.2.1 a IX.2.3).....	267
Figura 5.165: Variação de P-PO ₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IX.2.1 a IX.2.3)	267
Figura 5.166: Variação de CQO ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IX.3.1 a IX.3.3)	267
Figura 5.167: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IX.3.1 a IX.3.3) ..	268
Figura 5.168: Variação de N-NO ₃ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IX.3.1 a IX.3.3) ..	268
Figura 5.169: Variação de P-PO ₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IX.3.1 a IX.3.3) ..	268
Figura 5.170: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de CQO, N-NO ₄ , N-NO ₃ e P-PO ₄ nos ensaios da Fase IX, com os três materiais de enchimento (Ensaio IX.1.3, IX.2.3 e IX.3.3).....	271
Figura 5.171: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio V.1.1 a V.1.3 e IX.1.1 a IX.1.3)	273
Figura 5.172: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.1.1 a V.1.3 e IX.1.1 a IX.1.3)	274
Figura 5.173: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NO ₃ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.1.1 a V.1.3 e IX.1.1 a IX.1.3)	275
Figura 5.174: a) Carga orgânica aplicada e removida P-PO ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.1.1 a V.1.3 e IX.1.1 a IX.1.3)	276
Figura 5.175: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio V.2.1 a V.2.3 e IX.2.1 a IX.2.3)	278
Figura 5.176: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.2.1 a V.2.3 e IX.2.1 a IX.2.3)	279
Figura 5.177: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NO ₃ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.2.1 a V.2.3 e IX.2.1 a IX.2.3)	280
Figura 5.178: a) Carga orgânica aplicada e removida de P-PO ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.2.1 a V.2.3 e IX.2.1 a IX.2.3)	281
Figura 5.179: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio V.3.1 a V.3.3 e IX.3.1 a IX.3.3)	282
Figura 5.180: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.3.1 a V.3.3 e IX.3.1 a IX.3.3)	283
Figura 5.181: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NO ₃ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.3.1 a V.3.3 e IX.3.1 a IX.3.3)	284
Figura 5.182: a) Carga orgânica aplicada e removida de P-PO ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.3.1 a V.3.3 e IX.3.1 a IX.3.3)	285
Figura 5.183: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série VI.1)	288

Figura 5.184: Variação de CQO ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)	288
Figura 5.185: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3) ...	288
Figura 5.186: Variação de P-PO ₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3) ...	289
Figura 5.187: Variação de Coliformes Totais ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)	289
Figura 5.188: Variação de Coliformes Fecais ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)	289
Figura 5.189: Variação de <i>E. coli</i> ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)...	290
Figura 5.190: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com o fino do solo (Série VI.2)	293
Figura 5.191: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série VI.3)...	293
Figura 5.192: Variação de CQO ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3)	293
Figura 5.193: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3)	294
Figura 5.194: Variação de N-NO ₃ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3)	294
Figura 5.195: Variação de P-PO ₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3)	294
Figura 5.196: Variação de CQO ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VI.3.1 a VI.3.3)....	295
Figura 5.197: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VI.3.1 a VI.3.3)..	295
Figura 5.198: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de CQO e N-NO ₄ , nos ensaios da Fase VI, com os três materiais de enchimento (Ensaio VI.1.3, VI.2.3 e VI.3.3)...	297
Figura 5.199: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série X.1)	299
Figura 5.200: Variação de CQO ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3).....	299
Figura 5.201: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)	299
Figura 5.202: Variação de N-NO ₃ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)	300
Figura 5.203: Variação de P-PO ₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)	300
Figura 5.204: Variação de Coliformes Totais ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)	300
Figura 5.205: Variação de Coliformes Fecais ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)	301
Figura 5.206: Variação de <i>E. coli</i> ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)	301
Figura 5.207: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com o fino do solo (Série X.2)	304
Figura 5.208: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série X.3) ...	304
Figura 5.209: Variação de CQO ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio X.2.1 a X.2.3)	305
Figura 5.210: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio X.2.1 a X.2.3)	305
Figura 5.211: Variação de N-NO ₃ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio X.2.1 a X.2.3)	305
Figura 5.212: Variação de P-PO ₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio X.2.1 a X.2.3)	306
Figura 5.213: Variação de CQO ao longo dos ensaios com areia (Ensaio X.3.1 a X.3.3)	306
Figura 5.214: Variação de N-NH ₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio X.3.1 a X.3.3) ...	306

Figura 5.215: Variação de N-NO ₃ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio X.3.1 a X.3.3)	307
Figura 5.216: Variação de P-PO ₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio X.3.1 a X.3.3)	307
Figura 5.217: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de CQO, N-NO ₄ , N-NO ₃ e P-PO ₄ nos ensaios da Fase X, com os três materiais de enchimento (Ensaio X.1.3, X.2.3 e X.3.3)	310
Figura 5.218: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3 e X.1.1 a X.1.3)	312
Figura 5.219: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3 e X.1.1 a X.1.3)	313
Figura 5.220: a) Carga orgânica aplicada e removida P-PO ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3 e X.1.1 a X.1.3)	314
Figura 5.221: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3 e X.2.1 a X.2.3)	316
Figura 5.222: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3 e X.2.1 a X.2.3)	317
Figura 5.223: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NO ₃ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3 e X.2.1 a X.2.3)	318
Figura 5.224: a) Carga orgânica aplicada e removida de P-PO ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3 e X.2.1 a X.2.3)	319
Figura 5.225: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.3.1 a VI.3.3 e X.3.1 a X.3.3)	320
Figura 5.226: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH ₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.3.1 a VI.3.3 e X.3.1 a X.3.3)	321
Figura 5.227: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de Coliformes Totais nos ensaios da Fase X, com os três materiais de enchimento (Ensaio X.1.3, X.2.3 e X.3.3)	322
Figura 5.228: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de Coliformes Fecais nos ensaios da Fase X, com os três materiais de enchimento (Ensaio X.1.3, X.2.3 e X.3.3)	323
Figura 5.229: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de <i>E. coli</i> nos ensaios da Fase X, com os três materiais de enchimento (Ensaio X.1.3, X.2.3 e X.3.3)	323

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Estado de alteração dos granitos	14
Tabela 2.2: Estados de alteração de um maciço rochoso	16
Tabela 2.3: Características típicas de plasticidade, atividade argilosa e classificação de solos residuais graníticos	27
Tabela 2.4: Definição de algumas grandezas básicas descritivas do estado físico dos solos ..	28
Tabela 2.5: Classificação do solo quanto à porosidade	29
Tabela 2.6: Valores típicos de parâmetros físicos de solos residuais graníticos	30
Tabela 2.7: Classificação dos solos quanto à permeabilidade	33
Tabela 2.8: Valores típicos de coeficientes de permeabilidade de solos de origem sedimentar	34
Tabela 2.9: Valores de coeficientes de permeabilidade de solos residuais graníticos.....	34
Tabela 2.10: Superfície específica de alguns minerais de argila	36
Tabela 2.11: lões que se podem substituir na formação dos Filossilicatos	38
Tabela 2.12: Composição química de amostras de solos residuais graníticos de Portugal	45
Tabela 2.13: Principais bandas vibracionais de argilas.....	49
Tabela 2.14: Classificação da capacidade de troca catiónica, do grau de saturação em bases e bases de troca do solo	51
Tabela 2.15: Capacidade de troca catiónica de alguns minerais de argila	52
Tabela 2.16: Designações indicativas do nível de matéria orgânica de horizontes do solo....	55
Tabela 2.17: Classificação do pH (H ₂ O) do solo	56
Tabela 3.1: Características físicas, químicas e biológicas das águas residuais e suas origens	61
Tabela 3.2: Valores limite de emissão de acordo com a legislação vigente	62
Tabela 3.3: Níveis de tratamento mais comuns em ETAR.....	62
Tabela 3.4: Variação de alguns parâmetros característicos para diferentes tipos de águas residuais urbanas	63
Tabela 3.5: Aplicações da reutilização de águas residuais tratadas e fatores condicionantes	65
Tabela 3.6: Condições de utilização dos diferentes métodos de recarga	70
Tabela 3.7: Características de qualidade de águas residuais tratadas por infiltração rápida no solo	73
Tabela 3.8: Descrição sumária de alguns casos de estudo abordados no projeto internacional RECLAIMWATER.....	77
Tabela 3.9: Legislação comunitária e nacional com incidência na recarga artificial de aquíferos com águas residuais tratadas	79
Tabela 3.10: Variação do N _d para diferentes graus de dispersão.....	89
Tabela 3.11: Principais mecanismos de remoção de contaminantes em filtros	91
Tabela 3.12: Seletividade de metais por diferentes minerais e matéria orgânica	100
Tabela 4.1: Plano experimental	109
Tabela 4.2: Ensaio de caracterização dos materiais de enchimento, Fase Experimental I, Séries I.1, I.2 e I.3	110
Tabela 4.3: Ensaio de sorção em <i>batch</i> , Fase experimental II, Séries II.1, II.2, II.3 e II.4...	111
Tabela 4.4: Ensaio de traçagem sem colonização dos materiais de enchimento, Fase Experimental III, Séries III.1, III.2 e III.3.....	112

Tabela 4.5: Ensaios de traçagem após oito meses de colonização e operação das colunas, Fase Experimental VII, Séries VII.1, VII.2 e VII.3	112
Tabela 4.6: Ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados, Fase Experimental IV, Séries IV.1, IV.2 e IV.3	113
Tabela 4.7: Ensaios de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados, Fase Experimental VIII - Séries VIII.1, VIII.2 e VIII.3	113
Tabela 4.8: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético, Fase Experimental V, Séries V.1, V.2 e V.3	114
Tabela 4.9: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético, Fase experimental IX, Séries IX.1, IX.2 e IX.3.....	114
Tabela 4.10: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano, Fase Experimental VI, Séries VI.1, VI.2 e VI.3	115
Tabela 4.11: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano, Fase Experimental X, Séries X.1, X.2 e X.3	115
Tabela 4.12: Ensaios de dessorção em <i>batch</i> , Fase Experimental XI, Séries XI.1, XI.2, XI.3, XI.4 e XI.5.....	116
Tabela 4.13: Ensaios de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em <i>batch</i> e em coluna, Fase XII: Série XII.1, XII.2 e XII.3	117
Tabela 4.14: Características das três colunas (solo, fino do solo e areia).....	125
Tabela 4.15: Caudal, carga hidráulica e tempos de retenção hidráulicos teóricos	132
Tabela 4.16: Soluções usadas na preparação da solução de alimentação nos ensaios das Fases experimentais V e IX	135
Tabela 4.17: Características das águas residuais tratadas da ETAR de Vila Fernando (2008-2009)	137
Tabela 5.1: Parâmetros granulométricos e físicos do solo (Ensaios I.1.1 a I.1.6 e I.2.3)	143
Tabela 5.2: Parâmetros granulométricos e físicos do fino do solo (Ensaios I.2.1 a I.2.5) e da areia (Ensaios I.3.1 a I.3.3)	144
Tabela 5.3: Composição química (% de óxidos) dos três materiais de enchimento	149
Tabela 5.4: Composição química (% mássica) dos três materiais de enchimento	149
Tabela 5.5: Características químicas dos três materiais de enchimento	149
Tabela 5.6: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Cr obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.1	151
Tabela 5.7: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Cu, obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.2	152
Tabela 5.8: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Ni, obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.3	152
Tabela 5.9: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Pb, obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.4	153
Tabela 5.10: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Zn, obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.5	153
Tabela 5.11: Expressões para a cinética de reação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	160
Tabela 5.12: Resultados dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cr, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2	163
Tabela 5.13: Resultados dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cu, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2	164
Tabela 5.14: Resultados dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Ni, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2	164

Tabela 5.15: Resultados dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Pb, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2	165
Tabela 5.16: Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Zn, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2	165
Tabela 5.17: Expressões e parâmetros característicos do modelo de Freundlich para o Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	171
Tabela 5.18: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com CQO, obtidos na Fase experimental II, Série II.4, Ensaio II.4.1	176
Tabela 5.19: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com N-NH ₄ , obtidos na Fase experimental II, Série II.4, Ensaio II.4.2	177
Tabela 5.20: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com N-NO ₃ , obtidos na Fase experimental II, Série II.4, Ensaio II.4.3	177
Tabela 5.21: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com P-PO ₄ , obtidos na Fase experimental II, Série II.4, Ensaio II.4.4	178
Tabela 5.22: Expressões para a cinética de reação de CQO, N-NH ₄ , N-NO ₃ e P-PO ₄	183
Tabela 5.23: Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com P-PO ₄ , obtidos na Fase experimental II, Série II.4	185
Tabela 5.24: Expressões e parâmetros característicos do modelo de Freundlich para o P-PO ₄	186
Tabela 5.25: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental IV, Série IV.1	188
Tabela 5.26: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental IV, Série IV.2	194
Tabela 5.27: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental IV, Série IV.3	194
Tabela 5.28: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental VIII, Série VIII.1	203
Tabela 5.29: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental VIII, Série VIII.2	208
Tabela 5.30: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental VIII, Série VIII.3	208
Tabela 5.31: Percentagem de recuperação de metais e fósforo (Séries XI.1 a XI.3)	224
Tabela 5.32: Percentagens de recuperação de metais e fósforo (Séries XI.4 e XI.5)	228
Tabela 5.33: Parâmetros característicos das curvas DTR para o solo nas fases de ensaios III e VII	230
Tabela 5.34: Valores de R _e para as condições dos ensaios com solo das fases III e VII	336
Tabela 5.35: Resultados dos ajustamentos paramétricos às curvas DTR com solo para as fases de ensaios III e VII	237
Tabela 5.36: Parâmetros característicos das curvas DTR para o fino do solo nas fases de ensaios III e VII	241
Tabela 5.37: Parâmetros característicos das curvas DTR para a areia nas fases de ensaios III e VII	242
Tabela 5.38: Valores de R _e para as condições dos ensaios com o fino do solo e areia das fases III e VII	243
Tabela 5.39: Resultados dos ajustamentos paramétricos às curvas DTR com o fino do solo para as fases de ensaios III e VII	244
Tabela 5.40: Resultados dos ajustamentos paramétricos às curvas DTR com a areia para as fases de ensaios III e VII	244

Tabela 5.41: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental V, Série V.1	249
Tabela 5.42: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental V, Série V.2	254
Tabela 5.43: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental V, Série V.3	254
Tabela 5.44: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental IX, Série IX.1	261
Tabela 5.45: Resultados médios dos ensaios de biodegradação, obtidos na Fase Experimental IX, Série IX.2	265
Tabela 5.46: Resultados médios dos ensaios de biodegradação, obtidos na Fase Experimental IX, Série IX.3	265
Tabela 5.47: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna de solo (Fases experimentais V e IX, Séries V.1 e IX.1)	272
Tabela 5.48: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna do fino do solo (Fases experimentais V e IX, Séries V.2 a IX.2)	277
Tabela 5.49: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna de areia (Fases experimentais V e IX, Séries V.3 a IX.3)	277
Tabela 5.50: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental VI, Série VI.1	287
Tabela 5.51: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental VI, Série VI.2	292
Tabela 5.52: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental VI, Série VI.3	292
Tabela 5.53: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental X, Série X.1	298
Tabela 5.54: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental X, Série X.2	303
Tabela 5.55: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental X, Série X.3	304
Tabela 5.56: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna de solo (Fases experimentais VI e X, Séries VI.1 e X.1)	311
Tabela 5.57: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna da componente fina do solo (Fases experimentais VI e X, Séries VI.2 a X.2)	315
Tabela 5.58: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna de areia (Fases experimentais VI e X, Séries VI.3 a X.3)	315
Tabela 5.59: Densidade das partículas sólidas, após ensaios em coluna (Ensaio XII.1.1, XII.2.1 e XII.3.1)	325
Tabela 5.60: Permeabilidade, após ensaios em coluna (Ensaio XII.1.2, XII.2.2 e XII.3.2) ...	326
Tabela 5.61: Capacidade de troca catiónica e pH, após ensaios em coluna, em descontínuo (Ensaio XII.1.3, XII.2.3 e XII.3.3)	326
Tabela 5.62: Capacidade de troca catiónica e pH, após ensaios em coluna, em contínuo (Ensaio XII.1.3, XII.2.3 e XII.3.3)	327
Tabela 5.63: Superfície específica, após ensaios em coluna (Ensaio XII.2.6)	328
Tabela 5.64: FTIR das amostras de fino do solo, após ensaios em <i>batch</i> (Ensaio XII.2.7)	329

Lista de Acrónimos

Abreviaturas

AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
ADR	Advecção-Dispersão-Reação
AIA	Avaliação de Impacte Ambiental
ART	Águas Residuais Tratadas
ASTM	American Society for Testing Materials
BD	Blue Dextran
BE	Base do enchimento
BS	British Standard
C/N	Razão entre o Carbono orgânico e o azoto total
CM	Remoção mássica
CTC	Capacidade de troca catiónica
DECA	Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura
DIN	Deutsches Institute für Normung
DQA	Diretiva Quadro da Água
DRX	Difração de raios-X
DTR	Distribuição dos Tempos de Residência
EDS	Espetroscopia de Energia Dispersiva
ER	Eficiência de remoção
ESA	Escola Superior Agrária de Bragança
Esp. LNEC	Especificação do LNEC
ESTiG	Escola Superior de Tecnologia e Gestão
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuais
EUA	Estados Unidos da América
FCT	Fundação para a Ciência e Tecnologia
FTIR	Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GRP	Gabinete de Relações Públicas
IPB	Instituto Politécnico de Bragança
IPG	Instituto Politécnico da Guarda
ISO/TS	International Standard Organization
LNEC	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
LSA	Laboratório de Saneamento Ambiental
MO	Matéria Orgânica
NMP	Número mais provável
NP	Norma Portuguesa
NTS	N Tanques em Série
O	Unidades Octaédricas
OCDE	Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico
ONU	Organização das Nações Unidas
P1 e P2	Pontos de amostragem
PEAASAR	Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais

PENSAAR	Plano Estratégico Nacional para os Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais
PNA	Plano Nacional da Água
PNUEA	Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água
RAQ	Recarga Artificial de Aquíferos
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
SAT	Soil Aquifer Treatment
SE	Superfície específica
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
SRART	Sistemas de Reutilização de Águas Residuais Tratadas
T	Unidades Tetraédricas
TE	Topo do enchimento
Temp.	Temperatura
UBI	Universidade da Beira Interior
UE	União Europeia
ΔC	Remoção em concentração

Símbolos

$1/n$	Parâmetro de Freundlich	-
Al^{3+}	lão alumínio	M/L^3
A_s	Área superficial	L^2
A_t	Atividade da argila	-
A_u	Área útil	L^2
B	Boro	M/L^3
C	Concentração	M/L^3
$C(t)$	Curva resposta de concentração de traçador no tempo	M/L^3
Ca	Cálcio	M/L^3
Ca^{2+}	lão cálcio	M/L^3
CBO_5	Carência Bioquímica de Oxigénio a cinco dias	M/L^3
C_c	Coeficiente de curvatura	-
Cd	Cádmio	M/L^3
C_e	Concentração de equilíbrio de soluto em solução	M/L^3
CE	Condutividade elétrica	-
C_f	Concentração final ou <i>de equilíbrio</i> de soluto em solução	M/L^3
CF	Coliformes Fecais	-
CH	Carga hidráulica	L/T
C_i	Concentração inicial de soluto em solução	M/L^3
Cl	Cloro	M/L^3
C_n	Concentração de soluto no instante n	M/L^3
CNA	Carga de azoto aplicada	$M/(L^3 T)$
$CN-NO_3A$	Carga de azoto aplicada (em termos de $N-NO_3$)	$M/(L^3 T)$

CN-NH ₄ A	Carga de azoto aplicada (em termos de N-NH ₄)	M/(L ³ T)
COA	Carga Orgânica Aplicada	M/(L ³ T)
COA(CBO ₅)	Carga Orgânica Aplicada (em termos de CBO ₅)	M/(L ³ T)
CPA	Carga de fósforo aplicada	M/(L ³ T)
CQO	Carência Química de Oxigênio	M/L ³
Cr	Crômio	M/L ³
Cr ³⁺	lão crômio (III)	M/L ³
CT	Coliformes Totais	-
C _u	Coeficiente de uniformidade	-
Cu	Cobre	M/L ³
Cu ²⁺	lão cobre	M/L ³
D	Coeficiente de dispersão hidrodinâmica	L ² /T
D ₁₀	Diâmetro da maior partícula presente nos 10% mais finos do solo	L
D ₃₀	Diâmetro da maior partícula presente nos 30% mais finos do solo	L
D ₅₀	Diâmetro mediano	L
D ₆₀	Diâmetro da maior partícula presente nos 60% mais finos do solo	L
d _p	Diâmetro efetivo da partícula de solo	L
e	Índice de vazios	-
E(t)	Função distribuição dos tempos de residência	1/T
E(θ)	Função adimensional da distribuição dos tempos de residência	-
<i>E.coli</i>	<i>Escherichia coli</i>	-
e _{máx}	Índice de vazios máximo	-
e _{mín}	Índice de vazios mínimo	-
EMQ	Erro Médio Quadrático	-
Fe ²⁺	lão ferro (II)	M/L ³
G _s	Densidade das partículas sólidas	-
H ⁺	lão Hidrogênio	M/L ³
h ₀	Velocidade inicial de sorção	M/MT
h _e	Altura do enchimento	L
h _{LL}	Altura da lâmina líquida	M
i _s	Gradiente hidráulico no solo	-
i	Número de valores	-
I _p	Índice de plasticidade	%
j	Número máximo de valores	-
k	Coeficiente de permeabilidade	L/T
K	Potássio	M/L ³
K ⁺	lão potássio	M/L ³
k ₁	Constante de pseudo-primeira ordem	T ⁻¹
k ₂	Constante de pseudo-segunda ordem	T ⁻¹
k _d	Coeficiente de distribuição	M/L ³
k _f	Coeficiente de Freundlich	(M/M)(L ³ /M) ^{1/n}
k _L	Coeficiente de Langmuir	L ³ /M
L	Comprimento de uma dada amostra	L
M ₀	Massa inicial de traçador introduzida	M

m_e	Massa do enchimento	M
Mg	Magnésio	M/L ³
Mg ²⁺	lão magnésio	M/L ³
m_i ou m	Massa inicial	M
M_s	Massa total de traçador detetada no efluente	M
m_s	Massa de sorvente	M
n	Porosidade	%
N	Número de tanques de igual volume	-
Na	Sódio	M/L ³
Na ⁺	lão sódio	M/L ³
N_d	Número de dispersão	-
NH ₄ ⁺	lão amónio	M/L ³
Ni	Níquel	M/L ³
Ni ²⁺	lão níquel	M/L ³
N-NH ₄	Azoto amoniacal	M/L ³
N-NO ₂	Azoto nitroso	M/L ³
N-NO ₃	Azoto nítrico	M/L ³
NO ₃ ⁻	lão nitrato	M/L ³
NT	Azoto Total	M/L ³
OD	Oxigénio dissolvido	M/L ³
OH	Ovos Helminta	M/L ³
OH ⁻	lão Hidróxido	M/L ³
ORP	Potencial de oxidação redução	-
Pb	Chumbo	M/L ³
Pb ²⁺	lão chumbo	M/L ³
P_e	Número de Peclet	-
P-PO ₄	Fosfato	M/L ³
PT	Fósforo Total	M/L ³
Q	Caudal	L ³ /T
q_e	Taxa de sorção no equilíbrio	M/M
q_s	Taxa de sorção	M/M
q_t	Taxa de sorção no tempo t	M/M
R	Fator de retardamento	-
r(CQO)	Carga de CQO removida	M/(L ³ T)
r(N-NH ₄)	Carga de N-NH ₄ removida	M/(L ³ T)
r(N-NO ₃)	Carga de N-NO ₃ removida	M/(L ³ T)
r(P-PO ₄)	Carga de P-PO ₄ removida	M/(L ³ T)
R_e	Número de Reynolds	-
S	Área da secção transversal de uma amostra	L ²
s^2	Variância	T ²
SST	Sólidos Suspensos Totais	M/L ³
SSV	Sólidos suspensos voláteis	M/L ³
s_{θ}^2	Variância adimensional	-
t	Intervalo de tempo	T
$t_{(m,\theta)}$	Tempo médio de residência adimensional	-
t_m	Tempo médio de residência	T
TRH	Tempo de retenção hidráulico	T
U	Velocidade média aparente de escoamento	L/T
v	Velocidade intersticial	L ² /T

V	Volume da solução	L^3
V_i	Volume de traçador injetado	L^3
V_m	Volume morto	-
V_s	Volume de partículas sólidas	L^3
V_v	Volume de vazios	L^3
V_t	Volume total	L^3
V_u	Volume útil	L^3
w	Teor em água	%
w_0	Teor em água natural	%
w_L	Limite de liquidez	%
w_P	Limite de plasticidade	%
W_s	Peso do solo seco	M
w_s	Limite de retração	%
W_w	Peso da água	M
X_{exp}	Valores medidos experimentalmente	-
X_m	Constante representativa da capacidade máxima de sorção do solo em relação a um soluto	M/M
X_{sim}	Valores simulados para o modelo da solução analítica	-
Zn	Zinco	M/ L^3
Zn^{2+}	lão zinco	M/ L^3
γ	Peso volúmico	M/(L^2T^2)
γ_0	Peso volúmico natural	M/(L^2T^2)
γ_d	Peso volúmico seco	M/(L^2T^2)
γ_s	Peso volúmico das partículas sólidas	M/(L^2T^2)
Δh	Perda de carga	L
θ	Tempo de retenção hidráulico adimensional	-
ν	Coefficiente de viscosidade cinemática	L^2/T
τ	Tempo de retenção hidráulico teórico	T

Capítulo 1

Introdução

1.1. Enquadramento e justificação do tema

Os efluentes líquidos produzidos em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) podem ser descarregados em massas de água, desde que cumpram os limites de descarga definidos para vários parâmetros de qualidade no Decreto-Lei n.º152/97 de 19 de Junho (Recolha, tratamento e descarga de águas residuais urbanas no meio aquático) ou no Decreto-Lei n.º236/98 de 1 de Agosto (Normas, critérios e objetivos de qualidade da água para diferentes usos). Existe, pois, um residual de carga poluente que é permitido introduzir em massas de água naturais, desde que não haja risco de impacte ambiental negativo e significativo para aquele recurso hídrico e seus usos.

Contudo, as alterações climáticas têm vindo a afetar o regime hidrológico em várias regiões do Mundo, o que se tem manifestado por períodos de secas mais longos e mais frequentes, que se intercalam com períodos de cheias, e que têm levado à redução de volumes de água para recarga de massas de água superficiais e subterrâneas e à diminuição da qualidade da água na origem (IPCC, 2014). Assim, a descarga de águas residuais urbanas tratadas (ou efluentes urbanos tratados) em massas de água sem caudal, ou com baixo caudal, pode produzir impactes ambientais negativos e significativos em especial em períodos de baixa, ou nula, pluviosidade.

Em vários países e regiões do Mundo que têm evidenciado grandes dificuldades em satisfazer as suas necessidades de água (em especial zonas áridas e semi-áridas), como a Arábia Saudita, Argélia, Austrália, Espanha (região sul), Egito, EUA (Estados do Arizona, Califórnia e Texas), Índia, Israel e Jordânia, as soluções tomadas para reduzir a escassez de água têm incluído obras de transvase de águas superficiais entre bacias hidrográficas (Quiggin, 2006; Smakhtin *et al.*, 2004; Cabo *et al.*, 2013), dessalinização de água do mar (Schenkeveld *et al.*, 2004; Quiggin, 2006; OMS, 2007) ou recarga artificial de aquíferos (RAQ) com águas residuais tratadas (ART) (Díaz *et al.*, 2000; Nojd *et al.*, 2009; Lluria, 2009).

A reutilização de ART é uma prática bastante estudada para usos como a rega agrícola, rega paisagística, indústria, RAQ, usos recreativos e ambientais e ainda usos urbanos não potáveis. As estratégias internacionais em matéria de gestão integrada da água, nomeadamente as defendidas pela Organização das Nações Unidas (ONU) nos *Objetivos de Desenvolvimento do Milénio* (IED, 2010), as recomendações da *Carta de Lisboa* (IWA, 2015), aprovada no último

Congresso Mundial da Água (Lisboa, 21 a 26 de Setembro de 2014), e do Conselho Mundial para a Água, apresentadas no 7º *Fórum Internacional para a Água* (Daegu e Gyeongbuk, 12 a 17 de Abril de 2015), e as boas práticas recomendadas pela Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) no 2º Encontro sobre *Iniciativa de Governança da Água* (Paris, 7 e 8 de Novembro de 2013), incluem a reutilização de ART como parte da solução para satisfazer as necessidades de água e para assegurar a sustentabilidade dos serviços de água.

A nível nacional, existem também diplomas, como o *Plano Nacional da Água* (PNA) (Decreto-Lei n.º112/2002 de 17 de Abril, alterado parcialmente pelo Decreto-Lei n.º130/2012 de 22 de Junho) e a *Lei da Água* (Lei n.º58/2005 de 29 de Dezembro), e programas como o *Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água* (PNUEA) (MAOT, 2001; APA, 2012), que foi aprovado pela Resolução do Conselho de Ministros n.º113/2005 de 30 de Junho, e que será implementado no período 2012-2020, que incluem as ART nas estratégias para uma boa governança da água.

No que respeita a origens de água subterrâneas, a sobre-exploração e contaminação por fontes de poluição difusa têm levado ao decréscimo de qualidade de algumas das utilizações previstas. A RAQ com ART é uma prática já muito comum a nível internacional, com exemplos de sucesso em Chipre (Voudouris, 2011), Espanha (Díaz *et al.*, 2000), EUA (Lluria, 2009), Israel (Bensabat, 2006), Finlândia (Nojd *et al.*, 2009) e Suécia. Contudo, esta prática tem riscos associados, como a contaminação de águas subterrâneas, que convém conhecer previamente para que a introdução de água de forma artificial no interior de um aquífero seja feita com segurança. De acordo com Marecos do Monte e Albuquerque (2010), a RAQ com ART deve ser considerada nas estratégias de reutilização da água e da gestão integrada de recursos hídricos, podendo esta prática ser feita diretamente no solo ou através de infraestruturas de infiltração (valas ou lagoas de infiltração), tal como apresentado em Asano *et al.* (2007).

Os solos residuais graníticos resultam da alteração de rocha devido essencialmente a mecanismos de meteorização, mantendo, no entanto, a mineralogia, textura e estrutura da rocha-mãe. São normalmente constituídos por minerais da rocha-mãe (e.g. quartzo e feldspatos), minerais argilosos (e.g. caulinite, ilite e montmorilonite) e matéria orgânica essencialmente de origem vegetal. Os minerais argilosos, conjuntamente com o silte, formam a componente fina do solo residual (neste estudo, considera-se que esta fração tem partículas como dimensão inferior a 0,075 mm).

Os minerais argilosos normalmente apresentam-se ligados a moléculas de matéria orgânica no estado coloidal (e.g. ácidos húmicos), tendo este complexo carga negativa e sendo designado por complexo argilo-coloidal (Costa, 1999). A carga negativa resulta da dissociação de iões H^+ de estruturas tetraédricas de Si-OH do complexo argilo-coloidal que se transformam em $Si-O^-$, da dissociação de iões H^+ por hidrólise de estruturas octaédricas de Al_2O_3 , Mg_2O e Fe_2O_3 (que se transformam em $Al(OH)_3$, $MgOH$ e $Fe(OH)_3$) ou de coloides orgânicos como o $COOH$, e ainda de substituições isomórficas que levam à libertação de catiões como o Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+} .

O pH do solo influencia a carga do complexo argilo-coloidal. Normalmente, quando o pH aumenta, aumentam as cargas negativas e diminuem as cargas positivas, verificando-se o contrário quando o pH diminui. Nos solos ácidos, os catiões de troca dominantes são o alumínio e o hidrogénio, sendo o alumínio o principal catião de troca, que é libertado das argilas ácidas, passando a ocupar posições de troca (Costa, 1999).

Vários estudos (Knox *et al.*, 1993; Ruan e Gilkes, 1995; Jellali *et al.*, 2009; Chaari *et al.*, 2011; Talaat *et al.*, 2011; Essandoh *et al.* 2011; Lukman *et al.*, 2013; Dias, 2014) evidenciaram já a capacidade de solos residuais para a remoção de matéria orgânica residual, azoto, metais pesados, fósforo e microrganismos patogénicos. No entanto, estes estudos não consideraram condições de variação do modo de alimentação, contínuo e descontínuo, que ocorrem, quer no solo, quer quando o solo é colocado em estruturas destinadas à infiltração de ART. Por outro lado, a maior parte dos estudos utiliza colunas laboratoriais e efluente sintético.

As argilas, como a caulinite, ilite e montmorilonite têm propriedades reativas que lhes permitem remover catiões metálicos (e.g. Cr^{3+} , Cr^{6+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}), bem como catiões inorgânicos (e.g. NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} e Al^{3+}), essencialmente por mecanismos de sorção (e.g. adsorção, troca iónica e complexação e precipitação), tal como foi comprovado nos estudos de Costa (1999), Fike (2001), Meurer *et al.* (2006), Ramísio (2007), Chaari *et al.* (2011), Talaat *et al.* (2011), Lukman *et al.* (2013) e Dias (2014). As partículas de solo residual granítico, como argilas, siltes e areias, podem ainda ser colonizadas com microrganismos que formam um biofilme com capacidade para remover compostos orgânicos e nutrientes (e.g. compostos de azoto e fósforo), por mecanismos de biodegradação (e.g. respiração aeróbia, anóxica e anaeróbia, nitrificação e desnitrificação) e biosorção, tal como já comprovado nos estudos de Chaari *et al.* (2011), Essandoh *et al.* (2011) e Dias (2014). Em simultâneo, a matéria sólida residual em suspensão e os microrganismos podem ficar retidos na matriz do solo por filtração.

Para algumas características do solo, é prudente fazer um tratamento de afinação previamente à infiltração de ART (Tchobanoglous *et al.*, 2003; Asano *et al.*, 2007). A afinação pode ser realizada em leitos filtrantes ou valas e lagoas de infiltração, que normalmente funcionam com alimentação descontínua, em alternativa à infiltração direta no solo, que normalmente têm alimentação contínua. No caso das infraestruturas de infiltração, o meio de enchimento pode ser submerso (nestas condições a relação solo/líquida é baixa) ou emerso (nestas condições a relação solo/líquida é elevada), incluindo normalmente material reativo (e.g. carvão ativado, caulino, alumina e zeólitos) para a remoção de poluentes residuais e patogénicos (Dermatas e Meng, 2003; Cetin e Pehlivan, 2007). Assim, a utilização de solos residuais como meio de enchimento de infraestruturas de infiltração, poderia também trazer vantagens económicas, uma vez que se trata de uma matéria-prima local.

Um estudo realizado por Silva (2011) sobre a identificação de locais para a infiltração de ART da ETAR de Vila Fernando (Guarda), concluiu que o local mais indicado para a construção de

lagoas de infiltração seria uma área de 6,4 ha, localizada na Quinta de Gonçalo Martins (Guarda). Esta dissertação de mestrado apontava para a necessidade de um estudo aprofundado sobre a remoção de poluentes residuais (e.g. matéria orgânica, nutrientes, matéria sólida em suspensão e metais pesados) e patogénicos, presentes no efluente tratado, bem como sobre as características do solo residual.

Assim, definiu-se um Plano Experimental que incluiu a caracterização do solo residual proveniente da Quinta de Gonçalo Martins e a realização de ensaios laboratoriais (em *batch* e em coluna), com protocolos já conhecidos, para avaliar a remoção daqueles parâmetros em condições similares às que podem ocorrer no solo e em estruturas de infiltração que possam utilizar o solo (e.g. leitos, valas ou lagoas de infiltração). Consideraram-se diferentes razões solo/líquido, tempos de contacto e tipos de alimentação, que podem ocorrer durante a infiltração. Para perceber os mecanismos envolvidos na remoção dos vários poluentes, foram realizados ensaios com solo residual (solo), com a componente fina do solo residual (fino do solo) (dimensão de partícula inferior a 0,075 mm) e com areia de rio (areia) (este material servirá como controlo, uma vez que é utilizado em várias estruturas de afinação de ART).

1.2. Objetivos

O principal objetivo deste trabalho centrou-se no estudo da remoção de poluentes residuais e patogénicos de ART, utilizando solos residuais graníticos recolhidos na Quinta de Gonçalo Martins, local previamente identificado como adequado para a RAQ.

Assim, os objetivos específicos do estudo abrangeram os seguintes aspetos:

- 1) Caracterização física, química e mineralógica do solo antes e após a sua utilização nos ensaios de 2) a 5) (Fases experimentais I e XII);
- 2) Estudo das características hidrodinâmicas do escoamento no solo, utilizando colunas de fluxo vertical e descendente (Fases experimentais III e VII);
- 3) Avaliação da capacidade do solo para a sorção de metais pesados (crómio, cobre, níquel, chumbo e zinco), matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato, em ensaios com baixa relação solo/líquido (ensaios em *batch*), para diferentes concentrações de poluentes e quantidades de solo e tempos de contacto curtos (24 horas) (Fase experimental II);
- 4) Avaliação da capacidade do solo para a sorção de metais pesados (crómio, cobre, níquel, chumbo e zinco) em ensaios com alta relação solo/líquido (ensaios em coluna de fluxo vertical e descendente), com alimentação descontínua e contínua, para tempos de contacto longos (35 dias) (Fases experimentais IV e VIII);

- 5) Avaliação da capacidade do solo para a remoção biológica de matéria orgânica, amônio, nitrato e fosfato, em ensaios com alta relação solo/líquido (ensaios em coluna de fluxo vertical e descendente), com alimentação descontínua e contínua, para tempos de contacto longos (35 dias), utilizando efluente sintético (Fases experimentais V e IX) e real (águas residuais ou efluentes urbanos de tratamento secundário, que incluem microrganismos patogénicos) (Fases experimentais VI e X);
- 6) Avaliação da retenção efetiva de metais pesados, matéria orgânica, amônio, nitrato e fosfato no solo, através da realização de ensaios de dessorção (Fase experimental XI).

1.3. Estrutura da Tese

A presente Tese encontra-se estruturada em seis capítulos e cinco anexos. No Capítulo 1 apresenta-se o enquadramento e justificação do tema, os objetivos e a estrutura da Tese. Os capítulos 2 e 3 constituem a parte de revisão bibliográfica deste estudo.

No Capítulo 2 apresenta-se uma descrição dos solos residuais graníticos, no que refere à formação, classificação, características gerais e suas propriedades com relevância na filtração reativa, nomeadamente, propriedades de identificação, físicas, mineralógicas e físico-químicas.

O Capítulo 3 divide-se em três partes, focando a primeira parte, o tratamento de águas residuais por infiltração no solo e sua reutilização. A segunda parte abrange os mecanismos de transporte de poluentes no solo, fino do solo e areia e que caracterizam a hidrodinâmica em sistemas de tratamento por filtração. A terceira parte foca os mecanismos de remoção e retenção de poluentes e patogénicos mais comuns no solo, fino do solo e areia (sorção e remoção biológica).

O Plano experimental, bem como a descrição das doze fases experimentais e materiais e métodos utilizados, são apresentados no Capítulo 4.

No Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussão, dividindo-se em cinco partes. A primeira parte refere-se aos ensaios de caracterização dos três materiais de enchimento, a segunda parte aos ensaios de sorção/dessorção em *batch* e em coluna, a terceira parte aos ensaios de traçagem, a quarta parte aos ensaios de biodegradação em coluna e a quinta parte aos ensaios de caracterização dos três materiais de enchimento após terem sido utilizados nos ensaios em *batch* e em coluna.

As principais conclusões e proposta para trabalhos futuros são apresentadas no Capítulo 6, listando-se no final, as referências bibliográficas utilizadas.

O Anexo I apresenta os resultados globais dos ensaios de sorção em coluna com metais pesados, apresentando o Anexo II os resultados globais dos ensaios de dessorção. No Anexo III apresentam-se as expressões matemáticas, reta de calibração e resultados dos ensaios de traçagem e o Anexo IV apresenta os resultados globais dos ensaios de biodegradação em coluna com efluente sintético e efluente urbano. Por último, os resultados dos ensaios de caracterização dos materiais de enchimento após serem usados nos ensaios em *batch* e em coluna são apresentados no Anexo V.

Capítulo 2

Solos residuais como meios naturais filtrantes

2.1. Conceitos, origem e formação de solos residuais

Os solos ou maciços terrosos cobrem grande parte da superfície da Terra, quer nas áreas emersas, como nas vastas regiões submersas. Tais maciços são formados por partículas minerais, resultantes da desintegração física¹ e da decomposição química² das rochas, podendo também conter matéria orgânica. Os espaços não ocupados por partículas designam-se por poros ou vazios, os quais podem conter água e ar, isolada ou conjuntamente, dizendo-se que o solo está saturado quando os poros estão integralmente preenchidos por água (Matos Fernandes, 2011).

Quanto ao seu modo de formação ou origem na Natureza (Lambe e Whitman, 1979; Matos Fernandes, 2011) os maciços terrosos podem ser classificados em dois grandes grupos³: a) **solos sedimentares** ou **transportados** e b) **solos residuais**, cada um incluindo solos com características físicas e mecânicas distintas.

Os **solos sedimentares** ou **transportados** são formados por acumulação, num dado local ou depósito, de partículas minerais resultantes da decomposição e da desintegração de rochas existentes noutro local (Matos Fernandes, 2011). Os processos de transporte das partículas para o depósito sedimentar incluem a gravidade, o vento e a água, quer a água líquida, quer o gelo (glaciares) (Cernica, 1995; Craig, 2004; Das, 2007; Matos Fernandes, 2011). De referir que os depósitos formados após transporte pela água designam-se habitualmente por aluviões e os depósitos formados nos vales resultantes do transporte de detritos pela água e pela gravidade ao longo das encostas designam-se por coluviões (Matos Fernandes, 1994; Vallejo *et al.*, 2002).

Begonha (1997) afirma que, na generalidade dos casos, as rochas são formadas em condições de pressão e temperatura muito diferentes das existentes próximo ou à superfície da Terra.

¹ Também denominada *degradação física* (Duarte, 2002) é responsável pela perda da individualidade estrutural da rocha original, pela fraturação da rocha e partículas minerais e pela redução da dimensão das mesmas, sem modificar a natureza dos minerais;

² Por *decomposição química* entende-se uma transformação gradual por fragmentação e alteração química da rocha-mãe, resultando um solo constituído por cristais, microcristais e fragmentos da rocha mais ou menos alterada (Viana da Fonseca, 1988);

³ Pode contudo, mencionar-se um terceiro grupo de maciços terrosos, os chamados **aterros**, cuja formação é artificial, ou seja, são construção humana, em que o solo é removido do seu local natural de jazida, e transportado para o local da obra, onde é espalhado e, por fim, compactado, para lhes serem conferidas características adequadas ao seu fim.

Deste modo, a adaptação às novas condições a que estão sujeitas na zona superficial, constitui a meteorização. Neste sentido, segundo Matos Fernandes (2011), a meteorização é um tipo particular de alteração das rochas, determinado essencialmente pelas condições climáticas do local de jazida. Assim, sempre que os processos de desintegração física e de decomposição química associados à meteorização se desenvolvam mais rapidamente do que os processos de erosão e de transporte dos grãos resultantes daqueles, são formados no próprio local da chamada rocha-mãe maciços terrosos designados por **solos residuais**, os quais têm especial interesse neste trabalho de investigação.

Neste entendimento, os **solos residuais**, formados por processos diferentes dos que estão na base da formação de solos sedimentares ou transportados resultam da alteração “*in situ*” de rochas preexistentes (Cavaleiro, 2001) sem que ocorra transporte do local de origem (Blight, 1997; Blight *in* Blight e Leong, 2012).

Em geral, conforme referido em Viana da Fonseca (1996), Blight (1997), Duarte (2002) e Blight *in* Blight e Leong (2012) distinguem-se dois tipos de solo residual:

- i. Solo residual maduro ou laterite, em que aos processos de enfraquecimento causados pela meteorização se seguiram litificações e precipitações químicas secundárias com geração de novas ligações interparticulares, tendo-se perdido completamente a estrutura da rocha originária (geralmente não inclui minerais primários). É um solo altamente alterado, com desenvolvimento significativo em zonas de clima tropical, sendo associado a um horizonte superior, onde predominam argilas do grupo da caulinite e contém óxidos de ferro hidratados que lhe confere uma cor avermelhada;
- ii. solo residual jovem ou saprólito, material que física e mecanicamente se pode classificar como solo mas que, no perfil de alteração, preserva a estrutura original da rocha-mãe. Predomina em zonas de clima subtropical e temperado, sendo associado a um horizonte inferior, incluindo minerais primários e secundários na sua componente silto-argilosa. Em relação ao clima temperado, a meteorização do granito designa-se normalmente por arenização, não se verificando uma modificação da estrutura original da rocha ou maciço rochoso (Begonha, 1997). Para os solos residuais que no essencial conservam a estrutura da rocha-mãe, para além do termo saprólito, é também usado o termo “arenas” (predomina a fração areia). Caracterizam-se por uma meteorização do *tipo esquelética* por implicar muito substanciais perdas de material da rocha-mãe em conjugação com uma baixa quantidade de minerais secundários (formados essencialmente através de reações químicas entre os minerais originais e a água da atmosfera) (Sequeira Braga, 1988). Para Jacintho *et al.* *in* Carvalho *et al.* (2012) o solo saprólito é um solo genuinamente residual.

Os solos residuais, considerados como sendo materiais autóctones (Rodrigues, 2003) que resultam de processos de meteorização das rochas ígneas (e.g. granito e gabro), metamórficas (e.g. gneisse e xisto) e sedimentares (e.g. calcários e margas), surgem em maior ou menor grau, na maior parte dos países do Mundo. São mais frequentes e envolvem horizontes mais vastos e profundos (podendo atingir profundidades de centenas de metros) em regiões caracterizadas por elevadas temperaturas e pluviosidade (Terzaghi *et al.*, 1996). Enquanto as altas temperaturas geram ambientes favoráveis às reações químicas envolvidas na alteração das rochas, a abundância de água, especificamente em percolação subsuperficial, facilita os processos de lixiviação dos minerais que se vão desenvolvendo, originando novas matrizes texturais e estruturais.

Encontram-se distribuídos por muitas regiões do Mundo (e.g. África, sul da Ásia, Austrália, parte sudeste da América do Norte, América Central e respetivas ilhas, América do Sul e regiões consideráveis da Europa). Os maiores afloramentos, quer em extensão, quer em profundidade, surgem em países tropicais de clima quente e húmido (e.g. Brasil, Gana, Malásia, Nigéria, Índia, Singapura e Filipinas), em regiões de clima subtropical (e.g. Hong Kong) e países de clima temperado (e.g. Portugal), conforme referido em Duarte (2002) e Rodrigues (2003).

Em climas quentes e húmidos, a espessura dos perfis de alteração de solos residuais pode atingir profundidades de centenas de metros (Terzaghi *et al.*, 1996). Lambe e Whitman (1979), com base nos trabalhos de Sowers (1963), indicam alguns valores de profundidades típicas dos perfis de alteração de solos residuais em algumas regiões do Mundo: Sudeste dos Estados Unidos (6 a 23 m), Angola (7,5 m), Sul da Índia (7,5 a 15 m), Sul de África (9 a 18 m), Oeste de África (10 a 20 m) e Brasil (10 a 25 m). Em Portugal (região litoral Norte), Viana da Fonseca (1996) refere horizontes de solos residuais de espessura que pode atingir 20 m em algumas zonas, sendo mais frequentes espessuras de 5 a 10 m. Também na região da Cova da Beira foram realizados ensaios DPSH e SPT que permitiram atingir profundidades superiores a 20 m (Cavaleiro, 2001).

Sendo os solos residuais, como refere Townsend (1985), resultantes de ações químicas ou térmicas ao longo do tempo, influem na sua génese, fatores climáticos, materiais de origem, topografia, drenagem e idade. O dióxido de carbono (CO_2) é outro agente de alteração proveniente da decomposição de vegetais em húmus.

Relativamente ao fator clima, a presença de água facilita a solubilização, acelerando as reações químicas, enquanto a temperatura aumenta a velocidade das mesmas. De facto, nas zonas tropicais, as temperaturas e precipitações elevadas, são responsáveis pela existência de profundidades de alteração que podem atingir 30 m, sendo a água, segundo Vargas (1971), o principal agente da decomposição das rochas, tratando-se contudo de água ionizada, isto é, contendo iões hidrogénio (H^+) e hidróxido (OH^-). De referir ainda que, a capacidade de dissolução da água aumenta com a temperatura. Nos climas temperados dá-se o fenómeno

típico designado por arenização e que consiste na transformação, por hidrólise⁴, das rochas graníticas num saibro (situação comum na região estudada por Cavaleiro, 2001). De facto, o clima⁵ influencia os processos de meteorização das rochas, os quais, por isso dependem muito da latitude (Townsend, 1985; Blight, 1997; Blight *in* Blight e Leong, 2012).

Quanto ao material de origem, a sua influência é mais determinante nas fases iniciais de alteração química, decrescendo com o tempo (Viana da Fonseca, 1988). Os minerais ferromagnesianos (e.g. olivina, piroxena, anfíbola, bem como a plagioclase cálcica), são menos resistentes aquela mudança do que o feldspato alcalino, moscovite e quartzo (Cavaleiro, 2001).

No que refere à topografia (Cavaleiro, 2001), e caso esta condicione uma boa drenagem⁶ das águas, estas, quando fortemente ácidas, devido à existência de vegetação densa, solubilizam o ferro sob a forma de hidróxido ferroso, devido à sua ação redutora e removem-no. Os hidróxidos de alumínio são estabilizados sob a forma de concreções, à altura do nível do aquífero e podem sofrer uma desidratação parcial durante os períodos de menor pluviosidade.

2.2. Perfis típicos de formações rochosas e classificação dos graus de alteração

Para descrever e classificar as formações rochosas, quanto ao grau de alteração, muitos autores recorrem ao uso de perfis de alteração. A partir da década de 50 surgiram uma série de propostas de classificação dos graus de alteração, referidas pormenorizadamente em Viana da Fonseca (1996) e Duarte (2002). Constata-se que a diversidade de classificações é enorme, bem como os tipos de perfis de alteração, até mesmo dentro da mesma litologia. Tal diversidade, reflete, segundo Cavaleiro (2001), as diferentes condições climáticas a que os maciços estiveram sujeitos, especialmente, pluviosidade e temperatura. Assim, as classificações mais utilizadas são as mais generalistas, favorecendo os aspetos mais comuns dos perfis de alteração, em detrimento dos específicos (Duarte, 2002).

⁴ A hidrólise é o principal processo de meteorização dos aluminossilicatos, como é o caso dos feldspatos. A água ionizada (H^+ e OH^-) dissolve o mineral formando-se o ácido silícico (H_4SiO_4). Caso exista alumínio disponível no mineral decomposto e se se reunirem as condições ambientais favoráveis, forma-se um mineral argiloso (e.g. caulinite). É também por hidrólise que se formam os minerais argilosos como a illite e a montmorilonite. Estes minerais argilosos serão aprofundados no *Ponto 2.5.3*.

⁵ De acordo com Gomes (1988) os solos de climas temperados são materiais pouco evoluídos, em que a temperatura e a precipitação facilitam moderadamente a hidrólise dos silicatos. Os perfis mostram transformações e neoformações de minerais argilosos. A composição da fração argilosa depende fundamentalmente da composição da rocha-mãe, podendo conter os seguintes minerais argilosos: illite, clorite, vermiculite, montmorilonite, caulinite e interestratificados irregulares (illite-clorite, illite-vermiculite, illite-montmorilonite e clorite-montmorilonite).

⁶ Townsend (1985), Gomes (1988), Blight (1997) e Blight *in* Blight e Leong (2012) consideram que zonas com uma drenagem interna boa e precipitação elevada, são favoráveis ao desenvolvimento de caulinite, enquanto zonas planas e com drenagem pobre, favorecem a formação de montmorilonite.

Evidencia-se aqui a classificação de Little (1969), por ser uma das mais referenciadas, mostrando a Figura 2.1 um perfil típico num maciço rochoso com zona superficial alterada e com recobrimento de solos residuais.

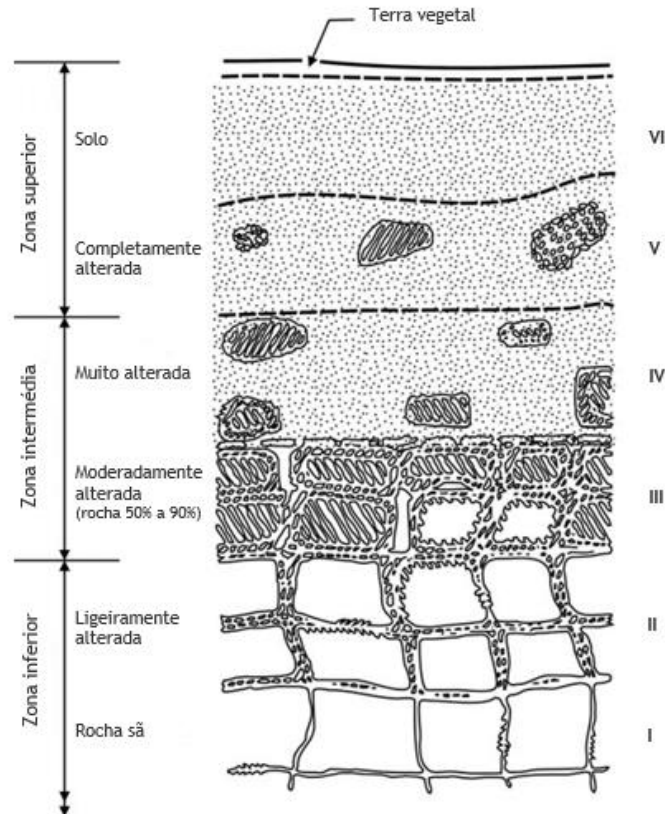


Figura 2.1: Perfil típico de um maciço rochoso com zona superficial alterada e com solos residuais (adaptada de Little, 1969 in Blight e Leong, 2012)

De facto, os processos de meteorização originam o desenvolvimento de uma sequência de horizontes dispostos segundo um perfil de alteração, podendo este ser dividido em três zonas gradacionais (Lambe e Whitman, 1979; Blight, 1997; Blight in Blight e Leong, 2012):

- Zona superior (graus VI e V): com um alto grau de alteração e remoção do material, já submetida a alguns processos de transporte;
- Zona intermédia (graus IV e III): com material altamente alterado, mas apresentando traços da rocha-mãe, podendo ainda conter núcleos;
- Zona inferior (graus II e I): com material parcialmente alterado, frequentemente com a aparência de uma massa de blocos de rocha branda interligados, sendo uma zona de transição do material alterado para a rocha-mãe não alterada.

A classificação de Little (1969), de carácter qualitativo, tem a vantagem de relacionar cada grau de alteração com as respetivas propriedades geotécnicas e aplicabilidade em obras de Engenharia e baseia-se nos critérios (razão solo/rocha; intensidade de descoloração e preservação ou não da estrutura original da rocha).

Sendo de difícil generalização, é contudo comum, no caso dos maciços graníticos, o aparecimento de perfis de alteração idênticos ao da Figura 2.1. Rahardjo *et al.* (2004) seguiram a classificação de Little (1969) para produzir o perfil de alteração de duas grandes formações geológicas, nomeadamente a formação granítica de Bukit Timah e a formação sedimentar de Jurong. Estas formações ocupam dois terços da área de solo de Singapura (localizada num clima tropical) (Rahardjo *et al.*, 2004; Indrawan *et al.*, 2006; Krisdani *et al.*, 2008).

Nos perfis de rochas ígneas, são frequentes os núcleos rochosos ou blocos de rocha sã no seio do solo residual ou rocha mais alterada (Lumb, 1962). A Figura 2.2 mostra perfis típicos de alteração de formações graníticas na região da Guarda.

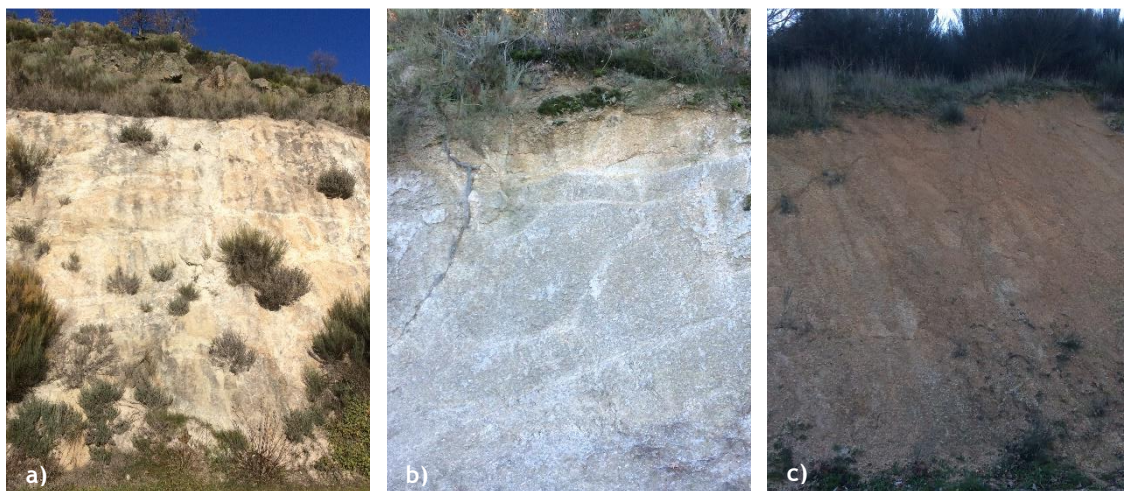


Figura 2.2: a), b), c) Exemplos de perfis de alteração de formações graníticas da região da Guarda

Neste seguimento, Hencher e Martin (1982) salientam que para apoiar o projeto e construção de obras é conveniente estabelecer os perfis de alteração com base nas variações das propriedades geotécnicas e de alguns índices quantitativos (químicos, mineralógicos e físicos). Assim, Martin e Hencher (1986) propõem que nas classificações dos graus de alteração se usem as seguintes propriedades e ensaios realizados no campo:

- Cor (análise visual);
- tamanho dos grãos e textura (análise granulométrica e visual);
- microfraturação (análise visual);
- desagregação (manual e “slake”);

- quantificação dos feldspatos (análise mineralógica);
- resistência (ensaios de campo: penetrómetros e/ou martelo de Schmidt);
- grau de decomposição (análise química - índices químicos);
- infiltração (e.g. teores de Al_2O_3 e H_2O).

Cook e Newill (1988) apresentaram um sistema de descrição e classificação de formações rochosas com base nos processos pedogénicos de alteração. A decomposição da rocha leva a que as propriedades físicas, químicas e mineralógicas sejam interligadas com a textura, estrutura e a posição “*in situ*” e devem fazer parte integrante do sistema de descrição. De uma forma mais geral, qualquer descrição deve enquadrar os materiais nas características do maciço em análise. Fatores como a localização (em particular a inclinação das vertentes), a geologia (e.g. tipo de rocha e tectónica), o clima atual e passado (intensidade das chuvas, temperatura e respetivos gradientes, humidade), a hidrologia (níveis freáticos, variações sazonais dos mesmos, correntes superficiais e profundas) e a vegetação, são importantes para o enquadramento dos materiais.

Em relação às características destas formações, Novais Ferreira (1985) aponta quatro vertentes para classificação: características morfológicas, mineralógicas, ensaios de identificação física e propriedades de engenharia. Dentro destas vertentes podem integrar-se os seguintes parâmetros de reconhecimento expedito:

- i. Estado higrométrico: seco, húmido, saturado, ou outras descrições mais completas (teor em água natural e grau de saturação e sua variação sazonal);
- ii. cor: esta propriedade é indicativa da composição químico-mineralógica do solo e a sua variação (descoloração) um reflexo de diferentes estados de alteração;
- iii. resistência-consistência: devem ser usadas metodologias de avaliação simples como resistência estimada pelo martelo de Schmidt, destorroamento entre os dedos, desagregação em “*slake*” ou a própria resistência à compressão simples;
- iv. estrutura: o arranjo macroestrutural das partículas e vazios - origem, volume de vazios, orientação e distribuição particular, fissuração;
- v. textura: dimensão e forma das partículas;
- vi. pesos volúmicos: do material indeformado e remoldado (remexido e recompatado com determinadas energias padrão);
- vii. comportamento mecano-hidráulico aparente: avaliação preliminar da plasticidade, deformabilidade, resistência, permeabilidade; ensaios de campo expeditos como os ensaios de expansibilidade, de retração, de colapso por saturação, plasticidade, martelo de Schmidt, penetrómetro manual, permeâmetros expeditos;

viii. mineralogia: estimativa mineralógica, em particular, avaliação da presença de minerais criados em consequência da alteração; a razão entre minerais primários e secundários da rocha-mãe e do material resultante é um índice de grande interesse.

Esta descrição do maciço deverá ser envolvida pelo levantamento das características geomorfológicas do maciço.

Neste contexto, é de todo o interesse referir aqui dois casos particulares referentes à classificação dos graus de alteração de um maciço rochoso. O primeiro caso é referente ao estudo de Cavaleiro (1994) para classificar o estado de alteração dos granitos da região da Guarda. Teve como principal preocupação aplicar um método expedito, o menos subjetivo possível. Assim, numa escala de 5 graus (ISRM, 1981), o método que usou baseou-se numa análise macroscópica da rocha e do ensaio “*in situ*” da “dureza” determinada com o martelo de Schmidt, de modo a facilitar a interpretação dos principais estádios de evolução, no processo de alteração da rocha. Deste modo, definiu cinco estádios de alteração no granito, como se apresenta na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Estado de alteração dos granitos (Cavaleiro, 1994)

Litologia	Estádio de alteração	Classificação (ISRM, 1981)	Resistência ao martelo de Schmidt
Rocha coesa	Granito são	W1	R>40
	Granito pouco alterado	W2	30<R<39
	Granito alterado	W3	20<R<29
	Granito muito alterado	W4	R<19
Rocha desagregada	Granito decomposto	W5	“Nega”

O tipo W5 (granito decomposto): trata-se de um saibro que se desagrega com a simples pressão dos dedos. A rocha é frágil e possui comportamento de solo. Os grãos de quartzo soltam-se facilmente da rocha alterada. Os feldspatos argilificados esboroam-se. A biotite desapareceu dando lugar a produtos micáceos. O martelo Schmidt (R) deu “nega” (não registou valores).

O tipo W4 (granito muito alterado): consegue-se partir a rocha com o simples pressionar do martelo. Os feldspatos são pulverulentos e desagregam-se com certa facilidade. A biotite está, praticamente lixiviada. A rocha conserva ainda as estruturas originais. Os valores da “dureza” Schmidt (R) são inferiores a 19.

O tipo W3 (granito alterado): os feldspatos, pouco pulverulentos, são de cor creme, apresentando manchas castanho claro provocadas pela impregnação de óxidos e hidróxidos de

ferro, provenientes da lixiviação da biotite. Atinge-se a rutura da rocha com pancada seca de martelo. A "dureza" Schmidt (R) apresenta valores compreendidos entre 20 e 29.

O tipo W2 (**granito pouco alterado**): os feldspatos são brancos com ligeira impregnação de óxidos de ferro. Apresentam-se baços. A rutura da rocha é difícil de atingir com o martelo. O uso de marreta parte a rocha facilmente. Os valores da "dureza" Schmidt (R) registados são compreendidos entre 30 e 39.

O tipo W1 (**granito são**): feldspatos com cor branca, leitosa e brilho nacarado. As micas apresentam brilho. A biotite apresenta-se bem negra e brilhante. Necessita de uma forte pancada com a marreta para se atingir a rutura. A "dureza" Schmidt (R) apresenta valores superiores a 40.

Com base neste critério, Carvalho (2009) elaborou uma cartografia à escala 1:100000, onde se apresentam as zonas correspondentes aos critérios definidos. A delimitação, se por um lado foi fácil nalgumas zonas de contacto brusco entre litofácies de granito, por outro não é muito evidente noutros locais. Este facto deve-se, essencialmente, à natureza da alteração, que sendo de origem meteórica, é controlada por fatores que variam localmente, como a drenagem da água, a textura da rocha, com destaque para o tamanho dos minerais, o grau de fissuração e a atividade orgânica.

O tipo W5, granito decomposto, tratando-se já de um solo residual, foi submetido a ensaios de identificação e caracterização e posteriormente classificados segundo a classificação para fins rodoviários da “*American Association of State Highway and Transportation Officials*” (AASHTO) (Especificação do LNEC (Esp. LNEC) E 240: 1970)⁷.

O segundo caso refere-se à classificação seguida por Cavaleiro (2001) para a região da Covilhã. Para classificar os maciços rochosos quanto ao estado de alteração, seguiu a proposta da ISRM (1981), a qual se apresenta na Tabela 2.2 e se relaciona com a Tabela 2.1.

⁷ As classificações de solos mais usadas em Geotecnia são a Classificação Unificada (ASTM D2487:85) e a Classificação para fins rodoviários (Esp. LNEC E 240: 1970).

Tabela 2.2: Estados de alteração de um maciço rochoso (ISRM, 1981 *in* Cavaleiro, 2001)

Símbolos		Designação	Descrição
W1	W ₁₋₂	São	Não ocorrem sinais visíveis de alteração. Apenas uma ligeira descoloração ao longo das principais superfícies de descontinuidades
W2		Pouco alterado	A alteração do maciço é já visível no material rocha e superfícies de descontinuidade. Todo o material rocha pode apresentar descoloração por alteração e alguma perda de resistência relativamente ao material fresco
W3		Medianamente alterado	Menos de 50% do material rocha encontra-se descomposto ou desintegrado em solo. Estão presentes núcleos de material fresco ou descolorido
W4	W ₄₋₅	Muito alterado	Mais de metade do material rocha encontra-se decomposto e alterado. Ainda estão presentes núcleos de material fresco ou descolorido
W5		Decomposto	Todo o material rocha está decomposto ou desintegrado para um solo. A estrutura original da rocha está ainda maioritariamente intacta

Na alteração superficial meteórica, a zona de alteração afeta o conjunto dos maciços graníticos em profundidades podendo chegar até algumas dezenas de metros. Esta forma de alteração, faz com que a arenização progrida a partir das redes de diaclases. Na Figura 2.3-b) pode observar-se um perfil típico segundo Robert (1988 *in* Cavaleiro, 2001) em solos de Hong Kong, estabelecendo-se na Figura 2.3-a), uma comparação com um perfil de alteração típico da zona estudada por Cavaleiro (2001).

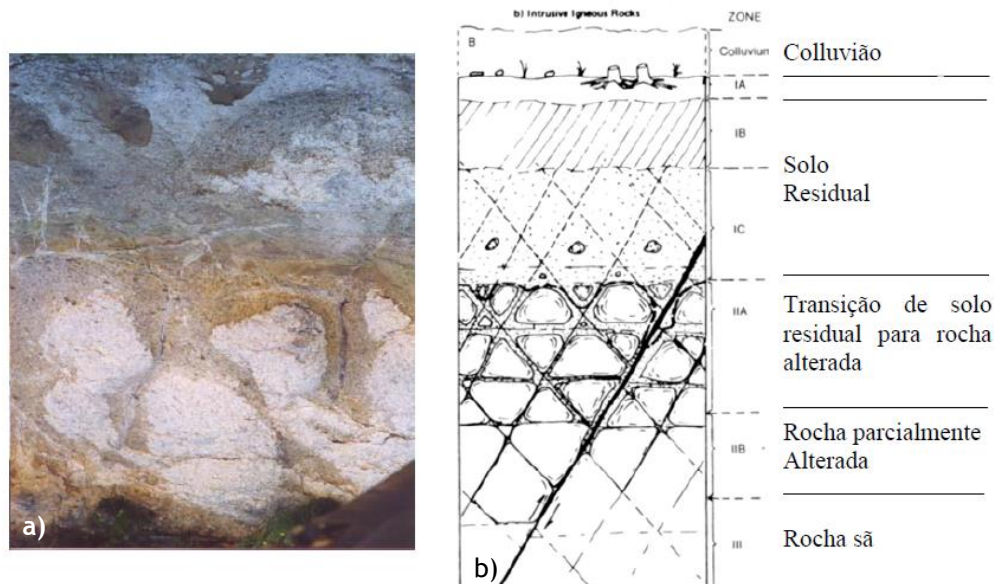


Figura 2.3: a) “Bola” residual de granito da Covilhã são, numa matriz arenosa, consequência da alteração facilitada pelo diaclasamento; b) Perfil de alteração típico de rocha ígnea, segundo Robert (1988 *in* Cavaleiro, 2001)

Para Cavaleiro (2001), as precipitações elevadas associadas a uma fraturação intensa e a uma topografia acidentada, fazem com que a alteração das rochas graníticas da zona que estudou

seja provocada quer por fenómenos meteóricos (alteração per descençum) quer por fenómenos hidrotermais (alteração per ascençum).

O resultado traduz-se pela permanência isolada de rocha mais ou menos sã num conjunto arenizado. De facto, a erosão diferencial destes solos origina paisagens com autênticos caos de blocos.

2.3. Metodologias de classificação de solos residuais

Wesley (1988; 2010), agrupou os sistemas de classificação ou esquemas descritivos utilizados para solos residuais, por diversos autores, e fez algumas observações relativamente a cada metodologia (Marques, 2001):

- Métodos baseados no perfil de alteração tipo, com base no grau de alteração, muitas vezes numa base geral e às vezes em relação a formações particulares: verificou que são sistemas para descrever perfis de alteração, mais do que sistemas para classificar solos residuais, não sendo válidos para comparar propriedades de formações diferentes ou que apresentem diferente desenvolvimento em perfil. Como tal, como afirmado por Blight (1997; Blight *in* Blight *et* Leong, 2012) à exceção de algumas generalizações válidas, é difícil relacionar as propriedades de um solo residual diretamente com a sua rocha-mãe, pois cada situação requer consideração individual, e é raramente possível extrapolar da experiência numa área para predizer condições noutra, mesmo se a geologia da rocha-mãe subjacente nas duas áreas é similar;
- Métodos baseados nos grupos pedológicos, tradicionalmente utilizados: verificou que os nomes foram emprestados como um modo conveniente de identificar grupos de solos particulares, e não com a intenção de estabelecer um sistema de classificação rigoroso, tendo-se gerado por vezes alguma confusão na utilização dos termos pedológicos;
- Métodos especificamente utilizados num determinado tipo de solo: verificou que vários investigadores desenvolveram métodos de classificação ou esquemas descritivos para utilização em formações particulares, de relevância limitada, mas muitas vezes assumidos para providenciar uma boa base para correlações dentro de outro grupo.

Assim, considerando as limitações referidas, Wesley (1988) propôs uma metodologia para classificação de solos residuais que tem em atenção a composição (tamanho e forma da partícula, e especialmente composição mineralógica) e a estrutura (macroestrutura e microestrutura).

Considerou ainda que o uso da composição mineralógica como ponto de partida para estabelecer os três principais grupos seria uma desvantagem facilmente ultrapassada, e salientou que a sua intenção não era providenciar um sistema de classificação para solos residuais que tomasse o lugar ou suplantasse os já existentes, mas sim ajudar a entender os sistemas de classificação propostos no passado, e propor uma base para dividir os solos residuais em grupos com propriedades geotécnicas esperadas similares (Wesley, 1988; 2010 e Wesley e Irfan *in* Blight, 1997).

Neste sentido, Wesley e Irfan *in* Blight (1997) apontam as principais razões para a utilização de um sistema de classificação especial para os solos residuais, salientando que há características específicas destes solos que não são adequadamente contempladas pelos métodos convencionais de classificação de solos, como a *Classificação Unificada*, tradicionalmente utilizada para solos sedimentares ou transportados, sendo algumas delas:

- As pouco usuais características mineralógicas das argilas presentes nestes solos, conferem-lhes propriedades que não são compatíveis com as normalmente associadas ao grupo a que o solo pertence, de acordo com os sistemas existentes (*Classificação Unificada*);
- O maciço de solo residual “*in situ*” pode apresentar uma sequência de materiais variando de um solo verdadeiro para uma rocha branda, dependendo do grau de alteração, o qual pode não ser adequadamente descrito usando os sistemas baseados nas classificações dos solos sedimentares ou transportados;
- Os sistemas de classificação convencionais assentam maioritariamente nas propriedades do solo no seu estado remexido/remoldado; isto conduz normalmente a conclusões erradas quando se trata de solos residuais, cujas propriedades são, na maioria dos casos, fortemente influenciadas pelas características estruturais herdadas da rocha-mãe ou desenvolvidas como consequência da alteração.

Na verdade, e apesar de poderem dar uma boa indicação acerca das propriedades dos solos residuais, os ensaios de identificação correntemente efetuados para classificar solos sedimentares ou transportados, tais como a análise granulométrica e os limites de Atterberg, não fazem referência ao estado não perturbado, e a sua utilização em solos residuais tem sido questionada por causa da dependência de tais ensaios da metodologia de preparação da amostra, com a consequente destruição da estrutura natural (Wesley, 1988; Wesley, 1990).

Por exemplo, o conceito convencional de grão de solo ou tamanho da partícula é inaplicável a muitos solos residuais. As partículas de solo residual consistem frequentemente em agregados de matéria mineral alterada, que quebram e se tornam progressivamente mais finos se o solo é manipulado. O que parece ser “*in situ*” uma grosseira areia com cascalho, pode alterar-se numa areia siltosa fina durante a escavação (Blight, 1997; Blight *in* Blight *et* Leong, 2012).

De facto, a identificação e caracterização de solos residuais exige outros critérios para além dos que integram as classificações clássicas da Mecânica dos Solos. Uma classificação mais envolvente deverá incluir a descrição do perfil de alteração e aspetos químicos, mineralógicos e físicos dos materiais presentes (Viana da Fonseca, 1996).

2.4. Características gerais de solos residuais

As características específicas dos solos residuais, que são diferentes das dos solos sedimentares ou transportados, são normalmente atribuídas quer à presença de minerais argilosos específicos dos solos residuais, quer aos elementos estruturais particulares, como a presença da rocha sã ou parcialmente alterada, descontinuidades relíquia ou outros planos de fraqueza, e ligações interpartículas. Wesley e Irfan *in* Blight (1997) agrupam estes fatores em dois conjuntos genéricos:

- Composição: refere-se ao material de que é feito o solo, inclui a dimensão e a forma das partículas, e em especial a composição mineralógica da fração fina. Pode ser dividida em composição física (e.g. % de rocha sã e distribuição do grão) e em composição mineralógica (compreendendo o tipo e a quantidade das espécies minerais presentes);
- Estrutura: refere-se a características específicas do solo no seu estado não perturbado “*in situ*” e pode ser subdividida em macroestrutura (inclui estruturas discerníveis à vista desarmada, tais como, horizontes, descontinuidades, fissuras, poros, presença de rocha sã ou parcialmente alterada e outras estruturas relíquia herdadas do maciço rochoso original) e em microestrutura (e.g. inclui a estrutura, ligações interpartículas ou cimentação, agregados de partículas, dimensão e forma dos microporos).

Muitas das principais características dos solos residuais estão descritas em trabalhos de referência, dos quais Duarte (2002) destaca o de Brand e Phillipson (1985), onde são analisados solos residuais de 18 regiões do Mundo.

Assim, destacam-se algumas das principais características que se evidenciam da observação dos perfis de solos residuais no campo:

- Geralmente são materiais bem graduados (Vargas, 1953); a classificação destes solos com base na distribuição granulométrica é condicionada, quer pela existência de agregados de partículas, quer pela presença habitual de proporções semelhantes das frações areia, silte e argila;

- os maciços de solos residuais são tipicamente heterogêneos (Sandroni, 1985), mas ao contrário dos solos sedimentares ou transportados, a variabilidade de certa propriedade pode estar restrita a uma porção do maciço; logo trata-se de uma variabilidade não previsível;
- o nível freático situa-se, frequentemente, a grandes profundidades nos perfis, pelo que geralmente se trata de solos não saturados (Blight, 1997).

O estado dos conhecimentos sobre as propriedades dos maciços de solos residuais, tendo em conta as metodologias utilizadas nos estudos de caracterização, é apresentado de forma simplificada por Viana da Fonseca (1996), enumerando-se algumas delas:

- Maciços muito heterogêneos, com profundidade de alteração extremamente variável de ponto para ponto;
- solos de granulometria extensa, podendo geralmente classificar-se como areias siltosas ou siltes arenosos e contendo uma certa quantidade de argila, que pode ser pequena⁸ ou mesmo significativa;
- existência de ligações interparticulares herdadas da rocha-mãe, ligações essas que se degradam rapidamente com a libertação de tensões, com a exposição aos agentes atmosféricos ou com a variação do teor em água;
- dificuldades significativas em obter boas amostras indeformadas para ensaios laboratoriais de caracterização mecânica.

Para Vaughan e Kwan (1984), Vaughan (1988), Vaughan *et al.* (1988) e Leroueil e Vaughan (1990) citados em Duarte (2002), os solos residuais apresentam basicamente as seguintes características geotécnicas com origem geológica:

- Grande variedade mineralógica e consequente variação na resistência dos grãos. A meteorização produz partículas de solo (individuais ou em aglomerados) com graus de fraqueza variáveis; assim, as partículas podem apresentar uma variabilidade maior de resistência à fraturação do que a usualmente encontrada em solos transportados;
- Grande variedade da porosidade dos solos residuais; os processos de meteorização envolvem geralmente perda de material por lixiviação e ganho de material por precipitação, assim como a formação de novos minerais; esta variação está patente ao longo de um perfil de alteração, tanto na vertical como na horizontal.

⁸ Nos climas subtropicais e temperados, a percentagem de argila nas amostras de solos residuais graníticos, é geralmente pequena (< 10%) (Irfan, 1996; Viana da Fonseca, 1996; Begonha, 1997). No entanto, importa salientar que, os produtos de alteração da dimensão dos minerais de argila, podem estar concentrados em certas zonas do perfil como no preenchimento de fraturas, ou mesmo, no interior de feldspatos parcialmente alterados e, nem sempre são contabilizados nas análises granulométricas (Irfan, 1996). Quer isto dizer que, dificilmente se obtêm amostras representativas em perfis de alteração de rochas graníticas que apresentam grandes variações texturais, físicas e, consequentemente, das propriedades geotécnicas, tanto na vertical como na horizontal (Duarte, 2002).

A literatura geotécnica apresenta uma informação muito limitada acerca da permeabilidade em solos residuais. A variação da macroestrutura e microestrutura num perfil de solo residual resulta numa larga dispersão de valores de permeabilidade, quer em profundidade, quer lateralmente. Generalizações acerca de valores típicos para determinados tipos de solos residuais devem, segundo Garga e Blight *in* Blight (1997) ser evitadas, porque podem variar de local para local. Devido às limitações inerentes às amostras de dimensão reduzida nos ensaios de permeabilidade executados em laboratório, é recomendada a preferência dos ensaios de permeabilidade “*in situ*” (Brand e Phillipson, 1985).

As propriedades dos solos residuais devem ser estabelecidas tendo em atenção casos concretos. No caso de dúvida em relação a um comportamento fiável deste tipo de solos, as operações de reconhecimento ou avaliação direta das propriedades de campo, têm muito mais significado do que a experiência e a aplicação da Mecânica dos Solos sedimentares ou transportados (Queiroz de Carvalho e Simmons *in* Blight, 1997).

2.5. Propriedades de solos residuais com relevância na filtração reativa

As propriedades dos solos residuais que se revelam de maior importância para perceber a sua capacidade filtrante e reativa podem agrupar-se em:

- Características de identificação: granulometria e limites de consistência ou de Atterberg;
- Propriedades físicas: teor em água, pesos volúmicos, densidade das partículas sólidas, índice de vazios, porosidade, permeabilidade e superfície específica (SE);
- Propriedades mineralógicas e físico-químicas: minerais do solo e sua avaliação (*e.g.* análise mineralógica por difração de raios-X (DRX), análise morfológica e microestrutural por microscopia eletrónica de varrimento (SEM), identificação espectral de elementos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e análise estrutural por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)); capacidade de troca catiónica (CTC); teor em matéria orgânica (MO) e pH do solo.

Interessa referir que apesar dos solos residuais cobrirem partes muito significativas da superfície da Terra, os conhecimentos da Mecânica dos Solos a eles respeitantes, encontram-se consideravelmente mais limitados do que os referentes aos maciços de solos sedimentares ou transportados (Matos Fernandes, 2011). Os solos residuais possuem características geomecânicas diferentes destes últimos, sendo conhecidos por apresentarem uma grande variabilidade da dimensão e forma das partículas, do índice de vazios, dos minerais resultantes

da alteração, da estrutura, dificultando a sua caracterização em termos geotécnicos (Duarte, 2002). Assim sendo, convém salientar que, os critérios usados na Mecânica dos Solos, aplicáveis em solos sedimentares ou transportados, não são apropriados para os solos residuais, mas como ainda não foram desenvolvidos métodos alternativos, utilizam-se os equipamentos e métodos convencionais, com adaptações para casos pontuais, isto é, mediante o tipo de solos residual e a situação a analisar (Vaughan *et al.*, 1988).

As propriedades mencionadas podem ter um papel importante no transporte e alteração de poluentes no solo, descrevendo-se de seguida.

2.5.1. Características de identificação. Classificação do solo.

2.5.1.1. Granulometria

Define-se composição granulométrica como a distribuição em percentagem ponderal (ou seja, em percentagem do peso total) das partículas do solo em conformidade com as suas dimensões. Para partículas de maiores dimensões o método convencional para a determinação da composição granulométrica é o de peneiração (ISO/TS 17892-4: 2004; Esp. LNEC E 239:1970; ASTM D 6913-04: 2009). Para partículas de menores dimensões, que passam pelo peneiro n.º200 (0,075 mm), usa-se, geralmente, o método de sedimentação (Esp. LNEC E 196: 1966; ASTM D 422-63 (02): 2002). Essas partículas, que correspondem, pois, aproximadamente, às frações silte e argila, são designadas por finos do solo.

Em alternativa ao processo de sedimentação, a distribuição do tamanho das partículas da componente fina do solo (fração < 0,075 mm; # 200) pode também ser obtida num analisador de difração Coulter, controlado pelo “software LS200”, com o módulo “*Variable Speed Fluid Module Plus*” (selecionado), que permite análises da distribuição granulométrica de uma mistura de pós (*e.g.* solo) no intervalo 0,375 a 2000 μm . Este sistema baseia-se no princípio da difração de um feixe de luz “*laser*” que incide sobre as partículas. A intensidade luminosa do sinal recebido pelos sensores, em função do comprimento de onda, é transformada, pelo algoritmo do modelo de refração adequado (*e.g.* modelo para a sílica), no tamanho da partícula analisada.

Os resultados da análise granulométrica são apresentados em gráficos, nos quais as dimensões (diâmetros) das partículas (em mm) se representam em abcissas em escala logarítmica. As partículas de solo, classificam-se por ordem crescente de dimensões como: argilas (inferior a 0,002 mm), silte fino (0,002 - 0,006 mm), silte médio (0,006 - 0,02 mm), silte grosso (0,02 - 0,06 mm), areia fina (0,06 - 0,2 mm), areia média (0,2 - 0,6 mm), areia grossa (0,6 - 2 mm), cascalho fino (2 - 6 mm), cascalho médio (6 - 20 mm) e cascalho grosso (20 - 60 mm). De referir

ainda que, partículas com diâmetro entre 60 e 200 mm designam-se por calhaus e por pedras as de diâmetro superior a 200 mm.

Mencionam-se algumas grandezas que podem ser retiradas do exame da curva granulométrica e que fornecem informações muito úteis sobre o solo (Lambe e Whitman, 1979; Dunn *et al.*, 1980; Das, 1985; 2007; Lancellotta, 1995; 2009; Cernica, 1995; Matos Fernandes, 2011). A primeira é o chamado diâmetro efetivo, D_{10} . Um solo com determinado diâmetro efetivo tem 10% em peso de partículas com dimensões inferiores a D_{10} . Este parâmetro é correlacionável com o coeficiente de permeabilidade do solo.

Uma outra grandeza que se retira da curva granulométrica é o chamado coeficiente de uniformidade ($C_U = D_{60}/D_{10}$), em que D_{60} tem um significado semelhante a D_{10} . O coeficiente de uniformidade dá uma ideia da variedade de dimensões que as partículas de um dado solo possuem. Quando maior for o C_U , maior será essa variedade; dir-se-á que o solo tem granulometria extensa. Pelo contrário, um C_U baixo corresponderá a um solo de granulometria pobre ou mal graduado. Em geral, considera-se que um solo tem granulometria extensa quando C_U for maior do que 4 a 6. Quando C_U é próximo da unidade o solo diz-se uniforme.

Uma terceira grandeza é o coeficiente de curvatura ($C_C = D_{30}^2/(D_{10} \times D_{60})$), o qual está relacionado com a forma da curva granulométrica entre D_{60} e D_{10} . Assim, se a curva granulométrica consagrar uma equilibrada representação dos diâmetros intermédios àqueles, C_C estará compreendido entre valores da ordem de 1 a 3 e o solo será considerado bem graduado.

A título de exemplo, refere-se o resultado de análises granulométricas realizadas a solos residuais de Portugal, por serem solos de clima temperado e de possível comparação com o solo residual granítico usado neste trabalho de investigação.

Os solos residuais de granito e granodiorito estudados por Cavaleiro (2001) são constituídos por areias quartzo-feldspáticas, com mica, e apresentam granulometrias extensas e bem graduadas. Do conjunto de mais de 200 ensaios granulométricos, verificou que a fração granulométrica inferior a 0,075 mm apresenta uma gama de valores entre cerca de 7 a 38% (correspondendo estas diferenças a diferentes estádios, mais ou menos avançados, de alteração).

A grande maioria dos solos residuais⁹ estudados por Duarte (2002) apresenta uma distribuição granulométrica extensa, sendo materiais geralmente bem graduados, uma vez que são constituídos por partículas que abrangem uma vasta gama de dimensões, desde as partículas mais finas (fração argilosa), aos siltes, areias e, por vezes, cascalho fino. A percentagem de

⁹ Os solos residuais estudados por Duarte (2002) são provenientes de 16 maciços de rochas graníticas do Alentejo, totalizando 62 perfis (36 em granitos, 13 em granodioritos e 13 em tonalitos).

finos (fração < 0,075 mm) compreende um intervalo de valores de 2 a 55%, com uma média de 19%, variando a percentagem de argila entre 1 e 29%, com uma média de 6%.

Os solos residuais graníticos estudados por Rodrigues (2003), caracterizam-se por terem granulometria extensa ($180 < C_u < 424$), com percentagens de argila relativamente baixas (2,57 a 9,63), variando as percentagens de silte, areia e cascalho entre 15,8 a 23,3, 38,5 a 44,4 e 26,8 a 39,1, respetivamente. O D_{10} variou entre 0,002 e 0,01 mm e o C_c apresenta valores entre 0,9 e 3,6.

A amostra de solo residual granítico, estudada por Andrade Pais (2007), apresenta percentagens de argila, silte, areia e cascalho com intervalos de valores entre 3 a 6, 9 a 14, 50 a 60 e 20 a 38, respetivamente. Trata-se de um solo com granulometria extensa como se verifica pelos valores do coeficiente de uniformidade ($47,5 < C_u < 200$). Apresenta um D_{10} entre 0,007 e 0,04 mm e um C_c de 1,2 a 4,1.

Importa referir que os parâmetros granulométricos obtidos pelos vários autores, não são tão correlacionáveis com as propriedades geomecânicas, como o são para os solos sedimentares ou transportados. Na verdade, de acordo com Viana da Fonseca (1988) eles não traduzem a disposição natural das partículas nas condições de jazida, uma vez que as partículas mais finas se aglomeram em pontes de ligação entre as partículas mais grosseiras, proporcionando uma estrutura relativamente porosa (floculada) que tem reflexos no comportamento hidráulico e mecânico dos solos residuais.

▪ Forma das partículas e estrutura do solo

A *forma* das partículas (Das, 2007) é tão importante quanto a distribuição granulométrica, uma vez que influencia significativamente as propriedades do solo. Geralmente divide-se em três categorias (volumosa, laminar e fibrilar). As partículas volumosas são formadas na maioria dos casos por meteorização física de rochas e minerais (podem ser descritas usando os termos: angular, subangular, subarredondada e arredondada). De referir que a forma das partículas granulares na massa do solo tem uma grande influência nas propriedades físicas do solo (e.g. índice de vazios máximo ($e_{máx}$) e mínimo ($e_{mín}$)). As partículas laminares têm esfericidade muito pequena e são predominantemente de minerais de argila. As partículas fibrilares são muito menos comuns que os outros dois tipos de partículas e exemplos de solos que contêm partículas fibrilares são alguns depósitos de coral e argilas de atapulgita.

Por *estrutura* ou *fábrica* do solo entende-se o modo como as partículas estão orientadas e distribuídas no solo (Matos Fernandes, 2011). A forma, tamanho e composição mineralógica, são fatores que afetam a estrutura do solo (Das, 2007). Em geral classificam-se em solos não-coesivos e coesivos. A estrutura de solos não-coesivos pode ser por grãos isolados (as partículas

do solo estão em posições estáveis, com cada partícula em contacto com as adjacentes), ou alveolar (na qual areia e silte finos formam pequenos arcos com correntes de partículas). Relativamente aos solos coesivos, a macroestrutura dos solos argilosos pode ser dividida, de forma geral, em categorias como dispersas (formadas pela sedimentação de partículas de argila isoladas, com orientação mais ou menos paralela), floculadas (formadas pela sedimentação de flocos de partículas de argila), domínios (unidades submicroscópicas agrupadas ou floculadas de partículas de argila), aglomerados (agrupamento de domínios; podem ser vistos ao microscópio ótico) e agregados (agrupamento de agregados; podem ser vistos a olho nu).

Segundo Fourie *et al.* in Blight e Leong (2012) a maioria dos aspetos da *estrutura* relevantes no comportamento de solos residuais está relacionada com aspetos macroestruturais. Uma classificação rigorosa das microestruturas particulares destes solos é muito complexa. No entanto, Collins (1985) referido por Fourie *et al.* in Blight e Leong (2012) apresenta exemplos de possíveis microestruturas dos solos residuais, considerando a sua organização em três níveis (elementar, conjunto e composto).

2.5.1.2. Limites de consistência ou de Atterberg

A caracterização da plasticidade de um solo envolve a quantificação de valores característicos do teor em água, aos quais correspondem alterações significativas do comportamento do solo. Assim, para os solos finos, constituídos essencialmente por silte e argila, a variação do teor em água pode conduzir a diferentes estados, referidos em Lambe e Whitman (1979); Dunn *et al.* (1980), Das (1985; 2007); Lancellotta (1985; 2009), Cernica (1995) e Matos Fernandes (2011). Enquanto num solo granular o índice de vazios não depende do teor em água, num solo fino saturado, este índice é pura consequência desse parâmetro (Matos Fernandes, 2011). De facto, e atendendo aos termos adotados por Folque (1987) para a designação dos sucessivos estados do solo, para valores muito elevados do teor em água, a mistura água-solo comporta-se como um líquido (comportamento fluido). Reduzindo de forma homogénea e progressiva o teor em água, a partir de certa altura a pasta passa a ter um comportamento moldável. Continuando com a redução de água, a partir de certo valor desta grandeza o comportamento do solo passará a ser friável, isto é, separa-se em fragmentos quando se tenta moldá-lo. Se a redução da água presente no solo continuar, a partir de certo ponto ela deixa de ter uma redução do volume (ou do índice de vazios), passando a secagem a realizar-se a volume constante.

Deste modo, os três valores do teor em água que separam as quatro zonas de diferentes comportamentos são, respetivamente, o limite de liquidez (w_L), o limite de plasticidade (w_p), e o limite de retração (w_s), designados por limites de consistência ou de Atterberg. Em Duarte (2002) é mencionado que, embora, insuficientemente explicado, estes limites, relacionam-se com os principais parâmetros responsáveis pelo comportamento dos solos (e.g. índice de vazios

e porosidade, granulometria, composição mineralógica, superfície específica das partículas e capacidade de troca iônica).

A diferença entre os limites de liquidez e de plasticidade (os dois limites que mais se utilizam e que mais informações úteis fornecem acerca do comportamento do solo) denomina-se índice de plasticidade ($I_p = w_L - w_p$), o qual se exprime em %.

Segundo a IAEG (1979), o índice de plasticidade pode ser classificado em cinco classes: $I_p < 1$ (solo não plástico); $1 < I_p < 7$, solo ligeiramente plástico; $7 < I_p < 17$, solo moderadamente plástico; $17 < I_p < 35$, solo altamente plástico e $I_p > 35$, solo altamente plástico.

As amostras para determinação dos limites de Atterberg correspondem apenas à fração do solo que passa no peneiro n.º40 (0,425 mm). Para determinação do limite de liquidez (w_L) recorre-se ao método da Concha de Casagrande (ISO/TS 17892-12: 2004; NP 143: 1969; ASTM D 4318-98 (00): 2000) ou ao método *Fall-cone test* (BS 1377:1990), usando-se os mesmos documentos, mas métodos diferentes, para determinação do limite de plasticidade (w_p) e limite de retração (w_s).

Em regra os solos naturais são constituídos por frações granulométricas diversificadas, sendo muito raros os casos de solos constituídos apenas por partículas de dimensão “argila” (Matos Fernandes, 1994). Skempton (1953) demonstrou que existe uma aproximada proporcionalidade entre o índice de plasticidade de um dado solo e a percentagem em peso da respetiva fração argilosa, de um dado mineral de argila, presente nesse solo. À razão do índice de plasticidade do solo pela percentagem (em peso) da fração de argila desse solo chama-se de atividade da argila ($A_t = I_p / \%<2\mu m$).

De acordo com a classificação dos minerais de argila quanto à atividade, segundo Skempton (1953) ($A_t < 0,75$, argila pouco ativa; $0,75 < A_t < 1,25$, normal e $A_t > 1,25$, muito ativa). A caulinite ($A_t = 0,38$) é pouco ativa, a ilite ($A_t = 0,9$) tem uma atividade normal, sendo a montmorilonite ($A_t = 7,2$) muito ativa. Lancellotta (2009) refere valores entre (0,33 - 0,46) para a caulinite, próximos da unidade para a ilite e superiores a 7 para a montmorilonite. No *Ponto 2.5.3.* são focadas as propriedades dos minerais mencionados.

Importa reter que, a comparação do valor de A_t para um dado solo com os valores conhecidos da atividade dos principais minerais de argila, pode auxiliar, no conhecimento, por via indireta, da composição mineralógica da argila em causa, composição esta que determina de forma qualitativa, a atividade do solo, e que exerce forte influência nas propriedades deste (Matos Fernandes, 1994). Contudo, as técnicas descritas no *Ponto 2.5.3.*, determinam de uma forma direta a composição mineralógica do solo.

- **Classificação do solo**

De entre as classificações dos solos para aplicações, procurando sistematizar as características dos solos com vista a aferir a aptidão de um solo como material geotécnico, destacam-se:

- A *Classificação Unificada* (ASTM D 2487: 85), destinada a orientar a utilização dos solos como materiais de aterro (e.g. aterros para estradas, aeródromos, barragens de terra), divide os solos em 15 grupos, divisão essa que é feita com base nas respetivas características de identificação (composição granulométrica e limites de consistência);
- a Classificação para fins rodoviários inspirada na classificação da “*American Association of State Highway and Transportation Officials*” (AASHTO) (Esp. LNEC E 240: 1970).

Na Tabela 2.3 apresentam-se características típicas de plasticidade, atividade argilosa, bem como a classificação unificada (ASTM D 2487-85) de solos residuais graníticos em Portugal.

Tabela 2.3: Características típicas de plasticidade, atividade argilosa e classificação de solos residuais graníticos

Parâmetro	Valores	Referências
w _L (%)	25,0 - 40,0	Viana da Fonseca <i>et al.</i> (1994)
	27 - 41 ¹⁾	Viana da Fonseca (1996)
	22,0 - 44,0	Cavaleiro (2001)
	23,0 - 63,0 ²⁾	Duarte (2002)
	25,0 - 44,0	Rodrigues (2003)
	40,4 - 42,5	Andrade Pais (2007)
w _p (%)	8,8 - 38,7	Cavaleiro (2001)
	Não plástico - 36,0	Duarte (2002)
I _p (%)	<13,0	Viana da Fonseca <i>et al.</i> (1994) Rodrigues (2003)
	2 - 17 ¹⁾	Viana da Fonseca (1996)
	Não plástico - 28,0	Cavaleiro (2001)
	Não plástico - 30,0 ³⁾	Duarte (2002)
	4,0 - 7,5	Andrade Pais (2007)
A _t (-)	Muito baixa 0,29 - 0,80	Andrade Pais (2007) Rodrigues (2003)
Classificação Unificada	SM; SC	Viana da Fonseca <i>et al.</i> (1994)
	SM; SM - SC	Viana da Fonseca (1996); Viana da Fonseca <i>et al.</i> (1997)
	SM; SP - SM; SW; SC; SW - SM; SP; SW - SC; SP - SC; GC	Cavaleiro (2001)
	SW - SM com G	Andrade Pais (2007)
	SM; SW - SM; SC; SP - SM; SC - SM; GW; GP - GM; MH	Duarte (2002)
	SM	Rodrigues (2003)

¹⁾ Alguns valores não plásticos; ²⁾ Valor médio de 32%; ³⁾ Valor médio de 6%.

2.5.2. Propriedades físicas

2.5.2.1. Teor em água, pesos volúmicos, densidade das partículas sólidas, índice de vazios e porosidade

Na Tabela 2.4 apresentam-se as grandezas básicas para descrever o estado físico do solo e que se revelam de interesse no presente estudo. Tais grandezas são referidas por diversos autores (Lambe e Whitman; 1979; Dunn *et al.*, 1980; Das, 1985; 2007, Lancellotta, 1995; 2009, Cernica, 1995, Fourie *in* Blight, 1997, Matos Fernandes (2011) e Fourie *et al. in* Blight e Leong, 2012). As relações de peso mais utilizadas são: teor em água (w), peso volúmico (γ), peso volúmico seco (γ_d), peso volúmico das partículas sólidas (γ_s) e densidade das partículas sólidas (G_s). Quanto às relações de volume, as mais utilizadas são: índice de vazios (e), porosidade (n) e grau de saturação (S_r). Experimentalmente determinam-se o w , γ e G_s .

Tabela 2.4: Definição de algumas grandezas básicas descritivas do estado físico dos solos

Parâmetro	Definição	Unidades
Teor em água (w)	$w = \left(\frac{W_w}{W_s} \right) \times 100$	(%)
Peso volúmico (γ)	$\gamma = \frac{W_s + W_w}{V_t}$	(kN/m ³)
Peso volúmico seco (γ_d)	$\gamma_d = \frac{W_s}{V_t}$	(kN/m ³)
Peso volúmico das partículas sólidas (γ_s)	$\gamma_s = \frac{W_s}{V_s}$	(kN/m ³)
Densidade das partículas sólidas (G_s)	$G_s = \frac{\gamma_s}{\gamma_w^{1)}}$	(-)
Índice de vazios (e)	$e = \frac{V_v}{V_s}$	(-)
Porosidade (n)	$n = \left(\frac{V_v}{V_t} \right) \times 100$	(%)

¹⁾ γ_w , peso volúmico da água que, para efeitos práticos, pode ser tomado constante e igual a 9,81 kN/m³;

²⁾ W_w , peso da água; W_s , peso do solo seco; V_t , volume total; V_s , volume de partículas sólidas; V_v , volume de vazios.

O teor em água (w) pode determinar-se pelo método da secagem em estufa (ISO/TS 17892-1: 2004; NP 84: 1965; ASTM D 2216-98: 1998) e pelo método radioativo (ASTM D 3017-96 (01): 2001).

O peso volúmico (γ) pode ser determinado pelo extrator de amostras (ISO/TS 17892-2: 2004; ASTM D 2937-94: 1994), pelo método da garrafa de areia (Esp. LNEC E 204: 1967; ASTM D 1556-90 (00): 1996) e pelo método radioativo (ASTM D 2922-96 (01): 1996), podendo o peso volúmico seco (γ_d) ser determinado pela definição da Tabela 2.4.

Para determinar a densidade das partículas sólidas (G_s) recorre-se ao método do picnómetro (ISO/TS 17892-3: 2004; NP 83: 1965; ASTM D 854-98 (02): 2002).

O índice de vazios (e) e a porosidade (n) podem ser determinados recorrendo às definições presentes na Tabela 2.4, conhecendo as grandezas determinadas experimentalmente. Na Tabela 2.5. apresenta-se uma classificação da porosidade em solos (IAEG, 1979).

Tabela 2.5: Classificação do solo quanto à porosidade (IAEG, 1979)

Índice de vazios (e)	Porosidade (n) (%)	Designação
> 1,0	> 50	Muito alta
0,80 - 1,0	45 - 50	Alta
0,55 - 0,80	35 - 45	Média
0,43 - 0,55	30 - 35	Baixa
< 0,43	< 30	Muito baixa

Nos solos bem graduados, isto é, nos solos cujas partículas são muito variadas em termos de dimensão, em geral a gama de índices de vazios ($e_{\text{máx}} - e_{\text{mín}}$) é mais ampla e, sobretudo, $e_{\text{mín}}$ atinge valores mais baixos, uma vez que, neste tipo de solos, as partículas de diâmetros intermédios e menores podem arrumar-se nos espaços entre as maiores, sendo atingidos arranjos com um índice de vazios muito pequeno. Contudo, nos solos de granulometria pobre ou mal graduados, a gama de índices de vazios é mais estreita e, em especial, o índice de vazios mínimo é significativamente mais alto do que nos solos bem graduados. Como tal, sendo as partículas muito semelhantes em termos de dimensões, mesmo para uma arrumação muito compacta é praticamente impossível deixarem de existir vazios relativamente grandes (Matos Fernandes, 2011).

A porosidade é uma propriedade de grande importância no estudo do transporte e remoção de poluentes no solo, uma vez que o volume útil para reação inclui o volume de vazios e uma fração que representa o biofilme que se desenvolve à volta dos grãos. As características hidrodinâmicas associadas ao escoamento no solo (advecção, difusão molecular e dispersão) são também influenciadas pela variação da porosidade. A porosidade determinada experimentalmente em solos sujeitos a infiltração de ART, indica um valor aparente, uma vez que após o contacto com poluentes e patogénicos, ocorrem mecanismos de retenção, sedimentação e reação física, química e bioquímica, cujos subprodutos vão ocupar parte do volume de vazios (*i.e.* o solo começa a colmatar). Ao longo do tempo de contacto a porosidade vai diminuindo, sendo esta alteração detetada quando a perda de carga do escoamento aumenta (normalmente o nível acima do solo sobe e a infiltração é mais lenta).

Na Tabela 2.6 apresentam-se alguns valores típicos de parâmetros físicos de solos residuais graníticos observados por diferentes autores, em Portugal.

Tabela 2.6: Valores típicos de parâmetros físicos de solos residuais graníticos

Parâmetro	Valores	Referências
w_0 (%)	12,0 - 30,0 ¹⁾ ; 15,0 - 27,0 ²⁾ 12,3 ³⁾ 2,0 - 21,0 ⁴⁾ 10,0 - 18,0	Viana da Fonseca (1996) Cavaleiro (2001) Duarte (2002) Rodrigues (2003)
e (-)	0,40 - 0,80 ¹⁾ ; 0,60 - 0,85 ²⁾ 0,59 ³⁾ 0,438 - 0,861 ⁵⁾ 0,41 - 0,68	Viana da Fonseca (1996) Cavaleiro (2001) Duarte (2002) Rodrigues (2003)
n (%)	30,5 - 46,3	Duarte (2002)
γ_0 (kN/m ³)	16,7 - 20,8 ²⁾ 15,1 - 20,5	Viana da Fonseca (1996) Duarte (2002)
γ_s (kN/m ³)	25,7 - 26,5 ²⁾ 26,0 - 27,0 24,81 - 26,47 ⁶⁾ 25,5 - 27,5	Viana da Fonseca (1996) Cavaleiro (2001) Duarte (2002) Matos Fernandes (2011)
γ_d (kN/m ³)	14,7 - 18,9 ²⁾ 14,12 - 19,03 ⁷⁾ 16,7 ³⁾ 15,5 - 18,1	Viana da Fonseca (1996) Duarte (2002) Cavaleiro (2001) Rodrigues (2003)
G_s (-)	2,65 - 2,72 ²⁾ 2,60 - 2,65 2,67; 2,65 2,60 - 2,80	Viana da Fonseca (1996) Rodrigues (2003) Andrade Pais (2007); Riscado <i>et al.</i> (2011) Matos Fernandes (2011)

¹⁾ Valor regional típico de parâmetros físicos;

²⁾ Campo experimental situado nos terrenos onde se construiu na altura o Hospital Distrital de Matosinhos;

³⁾ Valor médio; ⁴⁾ Valor médio de 10%; ⁵⁾ Valor médio de 0,605;

⁶⁾ Valores nos solos graníticos, entre 25,98 e 27,75 kN/m³ nos solos granodioríticos e entre 26,18 e 28,05 kN/m³ nos solos tonalíticos; ⁷⁾ Valor médio de 16,46%.

2.5.2.2. Permeabilidade

A água livre ou gravítica, que se encontra nos maciços terrosos, não está em equilíbrio hidrostático mas sim em movimento (em numerosas situações), o qual se designa por percolação (Matos Fernandes, 2011). Esta água move-se quando ocorrem diferenças de carga hidráulica entre várias regiões, sendo o movimento direcionado para os pontos de menor carga hidráulica. De referir que essas diferenças de carga hidráulica podem resultar de condições de fronteira impostas por obras de engenharia ou ocorrer na Natureza independentemente de qualquer intervenção humana.

A lei de Darcy (1856) rege o movimento da água num meio terroso. Por meio de diversas experiências com diferentes valores do comprimento de uma dada amostra (L (m)), e da perda de carga total (Δh (m)) e determinando em cada uma o caudal resultante (Q (L³/T)), Darcy

concluiu que este é diretamente proporcional à perda de carga e inversamente proporcional ao comprimento. Deste modo, pode escrever-se:

$$Q = k \frac{\Delta h}{L} S \quad (2.1)$$

em que S é a área da secção transversal da amostra (L^2) e k a constante de proporcionalidade que se designa por coeficiente de permeabilidade do solo. Representando $(\Delta h/L)$ o gradiente hidráulico no solo (i_s), pode então escrever-se:

$$Q = k i_s S \quad (2.2)$$

Ou ainda:

$$U = \frac{Q}{S} = k i_s \quad (2.3)$$

A Eq. (2.3) é a expressão da lei de Darcy correntemente usada e que mostra a proporcionalidade da velocidade de percolação em relação ao gradiente hidráulico, sendo k definido como o coeficiente de permeabilidade do solo (também designado, por alguns autores, por condutividade hidráulica), o qual tem as dimensões de uma velocidade.

Importa reter que a velocidade presente na lei de Darcy é uma velocidade aparente ou macroscópica. Neste sentido:

- a água só atravessa uma fração de área S igual a nS , sendo n a porosidade do solo;
- a trajetória real de cada partícula de água através dos canalículos formados pelos poros do solo é necessariamente bastante sinuosa;
- uma partícula de água experimentará grandes variações de velocidade ao longo do seu percurso, determinadas pelos sucessivos estrangulamentos e alargamentos dos canalículos.

A proporcionalidade entre a velocidade e o gradiente hidráulico estabelecida pela lei de Darcy é própria dos escoamentos laminares, como demonstraram posteriormente os estudos de Reynolds. De referir que, o designado número de Reynolds (R_e) é usado como critério para distinguir os escoamentos laminares dos turbulentos (Novais Ferreira, 1985).

Para a grande maioria dos maciços terrosos, os escoamentos verificam-se com velocidades muito baixas, correspondendo a R_e também muito baixos. O regime de escoamento é

normalmente laminar, com R_e inferior a 1 (Lencastre, 1996). Escoamentos turbulentos podem contudo ocorrer em certos solos muito grossos, como os cascalhos limpos.

O coeficiente de permeabilidade (k) pode ser avaliado por meio de ensaios “*in situ*” (neste caso, usando por exemplo o permeâmetro de Guelph) e em laboratório. Para avaliação do coeficiente de permeabilidade em laboratório pode recorrer-se a três tipos de ensaios: a) ensaios com permeâmetro de carga constante, b) ensaio com permeâmetro de carga variável, c) ensaios edométricos. O permeâmetro de carga constante, conceptualmente, não é mais do que o aparelho de Darcy, podendo este método de ensaio ser realizado, em princípio, para todos os tipos de solos. A câmara triaxial pode ser facilmente adaptada a permeâmetro de carga constante, permitindo nomeadamente a avaliação do coeficiente de permeabilidade de solos argilosos. O permeâmetro de carga variável é apropriado para graus de permeabilidade típicos das areias finas e dos siltes, isto é, médios a baixos. Para as argilas o coeficiente de permeabilidade pode ser determinado em laboratório (ainda que por via indireta), por meio de ensaios edométricos.

Apesar da enorme influência que os regimes de percolação desempenham na estabilidade de taludes, projetos de barragens, escavações e túneis, a literatura geotécnica é pobre em informação relativa à permeabilidade dos solos residuais (Garga e Blight *in* Blight, 1997).

A definição do número, localização e tipo de ensaios laboratoriais ou “*in situ*” deve permitir avaliar, com base nos resultados obtidos, a representatividade e o significado dos ensaios realizados sobre volumes diferentes dos maciços terrosos. Se os ensaios de laboratório têm como importante vantagem o seu reduzido custo, sendo por isso normalmente viável a execução de um elevado número de medições, têm como forte inconveniente a sua representatividade, que no caso da permeabilidade média dos maciços terrosos é normalmente muito inferior à obtida com os ensaios de campo (Rodrigues, 2003).

Dada a natural heterogeneidade dos solos residuais, tanto lateral como vertical, a determinação da permeabilidade é normalmente efetuada através de ensaios “*in situ*”, apesar de os resultados obtidos evidenciarem frequentemente grandes variações. Contudo, estes são preferíveis aos ensaios de laboratório, dado que os últimos apresentam grandes limitações no que diz respeito à sua representatividade. Os valores da permeabilidade determinados através de ensaios de laboratório, embora a maior parte das vezes apenas sirvam de mera indicação, têm o mérito de permitir avaliar a influência que o nível de tensão desempenha na permeabilidade (Rodrigues, 2003).

Para Matos Fernandes (2011), os ensaios “*in situ*” têm a vantagem de envolver um volume de maciço muito considerável, aspeto de grande relevância tendo em conta que a permeabilidade

é profundamente afetada quer pela estratificação, quer pela macroestrutura dos solos, variando pois, por vezes, várias ordens de grandeza de horizonte para horizonte do maciço.

Lumb (1975) demonstra a enorme variabilidade do valor da permeabilidade através de medições efetuadas “*in situ*”, no caso do maciço granítico meteorizado de Hong Kong, motivada fundamentalmente pela presença de juntas e diaclases, tendo observado variações compreendidas entre 10^{-7} a 10^{-3} cm/s.

Nishida (1999) refere que, quando se discutem problemas relacionados com a permeabilidade, no caso dos solos residuais, deve fazer-se sempre acompanhar essa discussão de uma outra, complementar, que diz respeito à estrutura deste tipo de solos. Esta, por seu turno, é normalmente dependente do grau de meteorização do maciço.

Sridharan (1988) argumenta que a presença de macroporos nos solos residuais é uma das características que mais influenciam a permeabilidade, referindo que a sua distribuição e ocupação volumétrica condicionam mais a permeabilidade do que a microporosidade. Dada a presença desta macroporosidade, é normalmente observável a existência de valores mais elevados de permeabilidade nos solos intactos do que nos mesmos solos remoldados. O mesmo autor salienta o facto de que, quando os solos são sujeitos à percolação a um dado gradiente hidráulico, os cristais mais alterados ou agregados de partículas mais instáveis têm tendência a fracionarem-se em partículas mais finas. Estas, por sua vez, podem migrar através dos espaços vazios intergranulares, alterando as condições de percolação e consequentemente também a permeabilidade.

A granulometria é, destacadamente, o fator mais relevante para a permeabilidade. Esta depende todavia de outros aspetos referentes ao solo, como o índice de vazios, a estrutura, a composição mineralógica (em particular para os solos mais finos) e o grau de saturação. Na Tabela 2.7 apresenta-se uma classificação dos solos quanto à sua permeabilidade e na Tabela 2.8 apresentam-se as ordens de grandeza típicas do coeficiente de permeabilidade para solos de origem sedimentar, apresentando-se na Tabela 2.9, valores de coeficientes de permeabilidade de solos residuais graníticos em Portugal.

Tabela 2.7: Classificação dos solos quanto à permeabilidade (Terzaghi e Peck, 1967 *in* Lambe e Whitman, 1979)

Grau de permeabilidade	k (m/s)
Alto	$> 10^{-3}$
Médio	$10^{-3} - 10^{-5}$
Baixo	$10^{-5} - 10^{-7}$
Muito baixo	$10^{-7} - 10^{-9}$
Praticamente impermeável	$< 10^{-9}$

Tabela 2.8: Valores típicos de coeficientes de permeabilidade de solos de origem sedimentar (Matos Fernandes, 2011)

Tipo de solos	k (m/s)
Cascalhos limpos	$> 10^{-2}$
Areia grossa	$10^{-2} - 10^{-3}$
Areia média	$10^{-3} - 10^{-4}$
Areia fina	$10^{-4} - 10^{-5}$
Areia siltosa	$10^{-5} - 10^{-6}$
Siltes	$10^{-6} - 10^{-8}$
Argilas	$10^{-8} - 10^{-10}$

Tabela 2.9: Valores de coeficientes de permeabilidade de solos residuais graníticos

Parâmetro	Valores	Referências
k (m/s)	$10^{-6} - 10^{-5}$ $10^{-6} - 10^{-5}$ $1,6 \times 10^{-4}$ ¹⁾ $4,8 \times 10^{-7} - 9,7 \times 10^{-4}$	Viana da Fonseca <i>et al.</i> (1994; 1997) Viana da Fonseca (1996) Cavaleiro (2001) Duarte (2002)

¹⁾ Solos residuais de granito e granodiorito, valor médio.

2.5.2.3. Superfície específica

A superfície específica é definida como a área da superfície externa mais a área da superfície interna (caso esta exista) das partículas constituintes, por unidade de massa, expressa em m^2/g (Gomes, 1988). De referir que, a superfície específica de uma dada partícula cresce acentuadamente quando diminuem as suas dimensões.

As partículas mais grossas (e.g. areias e cascalhos), para além de serem em regra constituídas por um material quimicamente estável (o quartzo), têm superfícies específicas muito pequenas. De referir que partículas de areia apresentam uma SE no intervalo 0,001 a 0,04 m^2/g (Lambe e Whitman, 1979), sendo inferior a 1 m^2/g no caso dos siltes (Lancellotta, 2009). Desta forma, as designadas forças de superfície, que se manifestam entre as moléculas dispostas na superfície das partículas e a água dos poros do solo, são desprezáveis, sendo amplamente ultrapassadas pelas forças gravíticas. O comportamento de um solo granular é assim basicamente determinado, pela forma e pelas dimensões dos respetivos grãos e pelo modo mais ou menos compacto como eles estão arrumados (Matos Fernandes, 1994).

Quanto às partículas de argila, devido às suas pequenas dimensões, e também porque apresentam forma laminar, possuem enormes superfícies específicas, fazendo com que uma grande percentagem das moléculas que as formam esteja situada na respetiva superfície. Por outro lado, a sua composição mineralógica (silicatos hidratados de alumina) promove o

desenvolvimento de reações químicas com a água e com os sais que aquela tem dissolvidos. Assim, geram-se importantes forças de superfície que acabam por liderar o comportamento do agregado de partículas, ultrapassando largamente o efeito das forças de peso próprio¹⁰ (Matos Fernandes, 1994).

A superfície específica pode ser avaliada através da adsorção de moléculas orgânicas, nas superfícies das partículas de argila (Gomes, 1988). O método BET (Brunauer-Emmett-Teller, 1938) é o processo mais utilizado e mede a adsorção isotérmica do N₂ baseada na equação BET. Também pode ser avaliada pelo método de azul-de-metileno, embora este seja menos rigoroso que o método anterior.

Pode também ser determinada usando o analisador de partículas “Coulter”, mencionado no *Ponto 2.5.1*. O equipamento “Coulter” para além de medir o tamanho das partículas de uma determinada amostra, também calcula a superfície específica com base na densidade dos pós, no tamanho médio das partículas da fração granulométrica que se pretende (dentro do intervalo 0,375 a 2000 µm) e no número de partículas da mesma (Pinto, 2011). Nepomuceno (2005) obteve, recorrendo ao analisador de partículas “Coulter” um valor de aproximadamente 0,3 m²/g para a superfície específica de fíler granítico (fração < 0,075 mm).

A superfície específica é também uma característica diretamente correlacionada com a potencialidade do solo em estabelecer ligações a metais e como acontece com a capacidade de troca catiónica, a SE resulta da contribuição das partículas orgânicas e inorgânicas (Ramísio, 2007).

Na Tabela 2.10 apresentam-se as ordens de grandeza da SE de alguns minerais argilosos (descritos no *Ponto 2.5.3*).

¹⁰ De mencionar que partículas cujo comportamento seja comandado pelas forças de superfície e não pelo peso próprio designam-se por colóides. Em geral as partículas com superfícies específicas superiores a 25 m²/g têm comportamento coloidal (Matos Fernandes, 1994; 2011).

Tabela 2.10: Superfície específica de alguns minerais de argila

Minerais	Superfície específica (m ² /g)	Referências
Caulinite ⁽¹⁾	10 - 20 15	Lambe e Whitman (1979); Das (1985); Lancellotta (1985); Lancellotta (2009) Das (2007)
Haloisite (2H ₂ O)	40 até 60	Lambe e Whitman (1979); Das (1985) Gomes (1988)
Illite	80 - 100 80 65 - 200 50 - 100	Lambe e Whitman (1979); Das (1985) Das (2007) Lancellotta (1985) Gomes (1988)
Clorite	5 - 50	Lambe e Whitman (1979); Das (1985)
Vermiculite	5 - 400	Lambe e Whitman (1979); Das (1985)
Montmorilonite	800 > 800 150 - 800	Lambe e Whitman (1979); Das (1985); Das (2007) Lancellotta (1985); Lancellotta (2009) Gomes (1988)

⁽¹⁾ Caulinite de elevada cristalinidade (superfície específica até 15 m²/g); Caulinite de baixa cristalinidade (superfície específica até 50 m²/g) (Gomes, 1988)

Por observação da Tabela 2.10, é na montmorilonite que a superfície específica atinge valores mais elevados. O seu arranjo molecular, ao determinar um grande número de cargas elétricas nas faces das partículas, aumenta a sua capacidade de adsorção de sais e moléculas de água. Daí ser em solos desse tipo que, no estado natural, podem aparecer teores em água e índices de vazios mais elevados.

2.5.3. Propriedades mineralógicas e físico-químicas

2.5.3.1. Minerais do solo

Os minerais podem ser classificados de acordo com a sua composição química pela ordem aproximada de abundância na crosta terrestre (silicatos, carbonatos, sulfatos, haloides, óxidos, sulfetos, fosfatos e elementos nativos) (Ramísio, 2007). De referir que o grupo dos silicatos é o maior grupo de minerais, sendo a sílica (SiO₂) e a alumina (Al₂O₃) os dois minerais mais abundantes da crosta terrestre.

Segundo Costa (2011) a matéria mineral sólida do solo é constituída por minerais primários e por minerais resultantes da alteração destes, denominados minerais secundários. Os minerais primários encontrados no solo provêm da rocha a partir da qual esse solo se originou, persistindo mais ou menos inalterados na sua composição, são portanto herdados da rocha-mãe. Os minerais secundários podem ocorrer no solo principalmente por três processos: i) por síntese “*in situ*” de produtos resultantes da meteorização dos minerais primários menos resistentes; ii)

por simples alteração da estrutura de determinados minerais primários verificada “*in situ*”; iii) herdados diretamente da rocha-mãe. Os minerais secundários de ocorrência mais frequente são minerais de argila (silicatos de alumínio no estado cristalino), silicatos não cristalinos, óxidos e hidróxidos de ferro e de alumínio (e em certos solos também de manganês e de titânio), e carbonatos de cálcio e de magnésio.

As argilas são essencialmente compostas por partículas cristalinas extremamente pequenas (diâmetro $\leq 2 \mu\text{m}$) de um ou mais membros de um grupo relativamente restrito de minerais (minerais de argila) (Costa, 2011). Estes, são essencialmente silicatos de alumínio hidratados, com magnésio ou ferro substituindo total ou parcialmente o alumínio em alguns minerais e que, em alguns casos, incluem elementos alcalinoterrosos como constituintes essenciais. Pertencem todos aos filossilicatos. Na maioria dos casos, os minerais de argila são os constituintes predominantes da fração argilosa do solo. Deste modo, Gomes (1988) refere que estando os minerais não argilosos (e.g. quartzo, feldspato, mica, calcite, hematite, entre outros) praticamente ausentes na fração granulométrica $\leq 2 \mu\text{m}$, uma separação granulométrica nas duas frações (acima e abaixo de $2 \mu\text{m}$), é a melhor forma para separar qualitativamente e em certos casos quantitativamente os minerais argilosos dos minerais não argilosos.

Os tipos de minerais de argila sintetizados no solo dependem principalmente da razão Si/Al e da proporção de elementos alcalinos e alcalinoterrosos da rocha-mãe, da duração do período em que os elementos libertados se mantêm na zona de alteração e da duração do período de alteração. Para conjuntos definidos de condições de formação, verifica-se tendência para o predomínio de determinado tipo de mineral. No entanto, como durante a formação do solo se pode verificar variação apreciável daquelas condições, podem encontrar-se no mesmo solo, minerais de vários tipos (Costa, 2011).

Nos minerais argilosos, os elementos mais frequentes (oxigénio, silício, alumínio, ferro, magnésio, potássio e sódio) no estado iónico, assemelham-se a esferas que se arranjam em modelos tridimensionais (Gomes, 1988). A Tabela 2.11 mostra os catiões e aniões que mais facilmente se podem substituir uns aos outros nas estruturas dos filossilicatos argilosos, os respetivos raios iónicos (em picómetros, 10^{-12} m) e as posições que eles podem ocupar. As principais condicionantes à substituição iónica são a semelhança de raios iónicos, cargas elétricas e números de coordenação.

Tabela 2.11: Iões que se podem substituir na formação dos Filossilicatos (adaptada de Gomes, 1988)

Cátions tetraédricos				
Cátions octaédricos				
Cátions intercalares				
Aniões				
O^{2-} (r = 140 pm)	Li^+ (r = 68 pm)	Cu^{2+} (r = 72 pm)	Al^{3+} (r = 51 pm)	Si^{4+} (r = 40 pm)
OH^- (r = 141 pm)	Na^+ (r = 97 pm)	Mg^{2+} (r = 66 pm)	Cr^{3+} (r = 69 pm)	Ti^{4+} (r = 58 pm)
F^- (r = 136 pm)	K^+ (r = 142 pm)	Ca^{2+} (r = 99 pm)	Fe^{3+} (r = 64 pm)	
Cl^- (r = 181 pm)	NH_4^+ (r = 143 pm)	Fe^{2+} (r = 74 pm)		
Dipolo de água		Zn^{2+} (r = 74 pm)		
		Ni^{2+} (r = 69 pm)		
		Mn^{2+} (r = 80 pm)		

Assim, e a título de exemplo, o Al^{3+} pode substituir o Si^{4+} e o Mg^{2+} pode substituir o Fe^{3+} ou Al^{3+} (Gomes, 1988).

Os cristais dos minerais de argila são constituídos por lâminas de unidades estruturais, sobrepostas de forma análoga à que se verifica nos cristais de mica, estando os iões constituintes dispostos segundo um reticulado regular. No reticulado de iões de muitos minerais de argila figuram as duas unidades seguintes (Costa, 2011):

- unidade octaédrica, constituída por um ião de alumínio, ferro ou magnésio que ocupa o centro de um octaedro cujos vértices são ocupados por iões O^{2-} ou OH^- ;
- unidade tetraédrica, formada por um ião de silício que ocupa o centro de um tetraedro cujos vértices são ocupados por iões O^{2-} ou, em certos casos, OH^- .

As unidades estruturais dos minerais de argila são em geral formadas pela ligação de duas ou três camadas (uma ou duas tetraédricas e uma octaédrica) em lâminas ou folhetos. As ligações entre as unidades de cada camada, e entre as camadas de cada lâmina, são ligações com forte carácter covalente. Na ligação entre lâminas adjacentes, podem intervir ligações eletrostáticas ou essencialmente apenas forças coesivas de superfície (forças de van der Waals) que são fracas em comparação com as de atração eletrostática (forças de Coulomb) (Costa, 2011).

Em vários minerais de argila, a estrutura está electrostaticamente desequilibrada, como resultado da substituição de iões durante a formação dos minerais, sem alteração das dimensões das unidades estruturais, e denominadas por substituições isomórficas. É o caso da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} , ou de Al^{3+} por Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Li^+ , que originam um excesso de cargas negativas. As cargas negativas resultantes deste processo, denominam-se intrínsecas ou permanentes. Os minerais de argila são, por isso, eletronegativos, se bem que, em certas condições, possam apresentar “zonas” de carga positiva (Costa, 2011).

Os minerais de argila mais frequentes nos solos são principalmente minerais dos grupos da caulinite, da illite e da montmorilonite. Além destes, encontram-se também em razoável proporção em certos solos, minerais de outros grupos: clorite, vermiculite e minerais de camadas mistas.

O grupo da **caulinite** inclui diversos minerais: caulinite, halosite, “*dickite*”, nacrite e outros. A caulinite é composta por uma única camada tetraédrica de sílica e uma única camada octaédrica de alumina combinadas numa unidade estrutural. Uma vez que cada unidade contém uma camada de sílica e uma camada de alumina, diz-se que a caulinite é um mineral do tipo 1:1 (Costa, 2011). O seu espaçamento basal é de 7 Å (0,7 nm) (Gomes, 1988; Costa, 2011).

A fórmula estrutural¹¹ da caulinite é $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. O valor teórico da sua relação molecular $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ é 2,0. Na formação deste mineral não há (ou só em muito pequena escala) substituições isomórficas, pelo que não há praticamente excesso de cargas negativas resultantes deste mecanismo (Costa, 2011).

A composição química teórica de um cristal de caulinite é 39,8% de Al_2O_3 , 46,3% de SiO_2 e 13,9% de H_2O (Gomes, 1988). Forma-se em regiões com abundante precipitação, boa drenagem e solos ácidos.

A caulinite bem cristalizada (Costa, 2011), observada ao microscópio eletrónico apresenta-se em cristais platiformes de contorno hexagonal, frequentemente alongados numa direção. A superfície das partículas não tem em geral dimensões inferiores a 0,3-0,4 µm e a sua espessura varia de 0,05 a cerca de 2 µm.

Em resultado das suas características estruturais, a caulinite possui carga elétrica e poder de retenção para a água fraca, em comparação com os minerais dos outros grupos; praticamente não apresenta expansibilidade e torna-se plástica para teor de humidade relativamente baixo (Costa, 2011).

A **illite**, é um mineral semelhante à moscovite, da qual difere essencialmente por ter menos potássio e maior teor em água. Dado o parentesco existente entre illite e moscovite, a illite é também muito frequentemente designada por mineral micáceo ou mica hidratada. A unidade estrutural das illite é composta por duas camadas tetraédricas de sílica com uma camada octaédrica de alumina central. É assim um mineral do tipo 2:1. As suas unidades estruturais têm um espaçamento basal de 10 Å (1,0 nm) (Gomes, 1988; Costa, 2011).

¹¹ A fórmula estrutural representa a composição química da malha elementar.

Na illite, existem sempre consideráveis substituições isomórficas, dando-se principalmente nas camadas tetraédricas, em que há sempre substituição de silícios por alumínio, e a deficiência de carga que daí resulta é equilibrada por iões potássio (e por vezes em parte por outros), que fazem parte da malha cristalina e se situam entre camadas tetraédricas de unidades contíguas. Estas substituições não contribuem, portanto, para a carga elétrica de cristal (Costa, 2011).

As partículas de illite, apresentam excesso de cargas negativas resultantes de substituições isomórficas, mas devem-se apenas a substituição de alumínio nas camadas octaédricas. Os iões potássio que figuram na estrutura parece atuarem como pontes que ligam as unidades umas às outras e, deste modo, o reticulado das illites é muito pouco expansível na presença da água e outros líquidos polares (Costa, 2011).

A fórmula geral da illite é: $K_y(Al_4.Fe_4.Mg_4.Mg_6)(Si_{8-y}.Al_y)O_{20}(OH)_4$, com y normalmente a variar entre 1 e 1,5. A illite observa-se ao microscópio eletrónico sob a forma de lamelas pequenas e mal definidas, frequentemente em conjuntos irregulares, e, por vezes, com contorno nitidamente hexagonal. Muitas lamelas têm diâmetro de 0,1 a 0,3 μm , sendo a espessura dos cristais muito menor (Costa, 2011).

O grupo da **montmorilonite**, conhecido por grupo das esmectites (Gomes, 1988) e tal como o da caulinite, contém vários minerais: montmorilonite, beidelite, nontronite, saponite, hectorite, entre outros, sendo o primeiro o mais importante embora alguns dos outros possam ocorrer de forma considerável em certos solos. A estrutura mais geralmente admitida para a montmorilonite é composta por duas camadas tetraédricas de sílica e uma camada octaédrica de alumina combinadas numa unidade estrutural. Trata-se por isso de um mineral do tipo 2:1 (Costa, 2011).

Duas unidades adjacentes confrontam-se por oxigénios, o que dá ligações muito mais fracas entre as unidades do que no caso da caulinite. Daqui resulta, por um lado, clivagem muito fácil e, por outro, a possibilidade de acesso de moléculas de água que se dispõem em várias camadas, outras moléculas polares e iões, entre unidades adjacentes. Deste modo a montmorilonite tem reticulado expansível, variando o espaçamento basal com o grau de solvatação e a espécie de catiões presentes. Existem no entanto três valores muito característicos: (a) 9,4 a 10 Å (0,94 a 1,0 nm) para o mineral aquecido a 400°C e mantido ao abrigo da água; (b) cerca de 15 Å (1,5 nm) para o mineral saturado de cálcio e em contacto com o ar; (c) 17,5 Å (1,75 nm) quando saturado de glicerol. A fórmula estrutural teórica da montmorilonite é: $Al_4Si_8O_{20}(OH)_4.nH_2O$. O valor teórico da relação molecular SiO_2/Al_2O_3 é neste caso de 4,0 (Costa, 2011).

Na formação da montmorilonite e outros minerais do respetivo grupo, há sempre substituições isomórficas. Estas podem não se verificar no que se refere a Si^{4+} (ou verificam-se em extensão muito limitada), mas as posições octaédricas só em parte são ocupadas por Al^{3+} que em maior

ou menor escala pode estar substituído por Mg^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , ou outros catiões. A fórmula da montmorilonite natural difere pois consideravelmente da teórica e o valor da relação SiO_2/Al_2O_3 varia usualmente entre 3,0 e 7,0. Além disso, há sempre desequilíbrio elétrico, tendo os cristais excesso de cargas negativas resultantes de substituições isomórficas (Costa, 2011).

A montmorilonite apresenta-se em geral, observada com o microscópio eletrônico, em massas irregulares de partículas extremamente pequenas. Quando se conseguem observar pormenores das partículas individuais, verifica-se que são constituídas por minúsculas lamelas empilhadas. Algumas partículas têm espessura da ordem dos 0,002 μm . O comprimento e a largura são provavelmente da ordem de 10 a 100 vezes a espessura. Em comparação com as partículas de caulinite, as de montmorilonite são bastante mais pequenas. A fácil acessibilidade a moléculas de água (assim como a iões) do espaço compreendido entre unidades estruturais faz que em adição à superfície externa da partícula existam superfícies internas de apreciável extensão, no caso da montmorilonite. A montmorilonite é além disso caracterizada por carga elétrica, poder de retenção para a água e expansibilidade elevadas, e por se tornar plástica para um teor de humidade superior ao correspondente a caulinite (Costa, 2011).

A elevada capacidade de troca catiónica evidenciada pela montmorilonite advém do alto grau de substituição isomórfica (Gomes, 1988).

Importa salientar que, os minerais de argila desempenham funções de enorme alcance e interesse nos solos, devido às propriedades fundamentais que manifestam. Algumas dessas propriedades variam em intensidade de uns minerais para os outros consoante a sua estrutura. São coloides eletronegativos, e uma das suas propriedades mais importantes é a da adsorção e troca de catiões (Costa, 2011).

2.5.3.2. Avaliação dos minerais do solo

Os minerais argilosos, devido à dimensão extraordinariamente pequena dos seus cristais aliada à variabilidade das suas formas e ordem-desordem estrutural, requerem para a respetiva identificação, caracterização e quantificação o uso de várias técnicas e métodos analíticos que se completam (Gomes, 1988).

Segundo Blight e Leong (2012) a mineralogia dos solos residuais pode ser avaliada de várias formas, normalmente recorrendo a técnicas muito especializadas, desenvolvidas para resolver problemas particulares, destacando-se: difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica, microscópio ótico polarizante, microscópio eletrônico de varrimento (SEM) ou de transmissão, microscópio eletrônico de varrimento combinado com identificação espectral de elementos (e.g.

espectroscopia de energia dispersiva (SEM/EDS)). De referir ainda a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

- **Análise mineralógica por difração de raios-X (DRX)**

A difração experimentada pelos raios-X ao atravessarem uma amostra de material argiloso permite a identificação dos minerais presentes e, em certa medida, também a avaliação aproximada da sua proporção (Costa, 2011). De facto, um feixe monocromático de raios-X incidindo sobre os planos reticulares dos cristais, sofre difração, sempre que se verifique a lei de Bragg.

Em resultado da difração originam-se difractogramas que diferem de mineral para mineral, dependendo as suas características da equidistância dos planos cristalinos do material. Todos os planos reticulares dos cristais são revelados nos difractogramas, no entanto são os planos basais os de maior interesse para a identificação das espécies minerais em virtude de se conhecer rigorosamente o seu espaçamento (Costa, 2011).

Cada mineral tem a sua estrutura própria e o difractograma respetivo mostra o modelo de difração da radiação X nos planos estruturais. Assim, cada espécie mineral cristalina tem um modelo de difração específico a partir do qual ele pode ser identificada, mesmo quando faça parte de misturas mais ou menos complexas com outras espécies minerais (Gomes, 1988).

O estudo da fração argilosa ($< 2 \mu\text{m}$) dos solos residuais graníticos e granodioríticos (Cavaleiro, 2001) incidiu em 21 amostras e revelou a existência de 4 associações mineralógicas: 1) caulinite; 2) caulinite + ilite; 3) esmectite + caulinite + ilite; 4) interestratificados (ilite - vermiculite, clorite e gibsite). Constata-se que o mineral preponderante na fração argilosa destes solos é a caulinite (primeiro grupo), correspondendo as associações mais frequentes aos segundos e terceiros daqueles grupos. De referir que a presença de esmectite está associada às “areias” de solos residuais com uma fase de alteração mais avançada ou a alinhamentos tectónicos, ou ainda a faixas em que a alteração hidrotermal é mais pronunciada. Apenas numa amostra colhida na Quinta do Lagarto (Covilhã), ocorre gibsite indicando uma meteorização intensa e boas condições de drenagem. De uma forma vestigiária está presente vermiculite.

Relativamente às amostras¹² de solos residuais estudadas por Duarte (2002), todas apresentam na sua composição, quantidades abundantes de quartzo e feldspato (alcalino ou calco-alcalino, consoante a natureza da rocha-mãe). A mica e os interestratificados mica/ilite constituem minerais cuja presença é constante e quase todos os solos analisados; principalmente a

¹² Foram analisadas, por difração de raios-X, 33 amostras de diferentes solos residuais (fração $< 0,425 \text{ mm}$).

moscovite ou mica branca, cuja estabilidade é superior à da biotite. Dentro dos minerais herdados da rocha-mãe há ainda a referir a identificação de anfíbola em alguns solos residuais pouco evoluídos. A clorite ocorre geralmente como mineral de alteração de biotite e anfíbola, e a sua presença, é pontual. No que refere à presença de minerais argilosos identificados por difração de raios-X, essencialmente filossilicatos, refere-se a existência de três grupos de solos residuais: grupo I (solos onde predomina a caulinite com boa ordem estrutural, são essencialmente solos do Nordeste Alentejano onde o relevo é mais acentuado, a pluviosidade maior, as condições de drenagem são boas e a lixiviação é favorecida, contribuindo para a exportação dos catiões móveis e a consequente concentração de alumina e sílica, responsáveis pela formação daquele mineral argiloso; a ordem estrutural da caulinite decresce à medida que o relevo suaviza; o segundo mineral mais importante neste grupo é a illite); grupo II (compreende os solos residuais nos quais o mineral argiloso dominante é a esmectite, predominam nas regiões mais planas que ocorrem a sul da área abrangida para o estudo e, nas zonas de relevo moderado ocorrem nas depressões topográficas); grupo III (pertencem a este grupo, solos nos quais não predomina sempre o mesmo mineral argiloso; neste grupo domina a illite e a mica mais ou menos degradada; ocorrem, ainda, por vezes, interestratificados illite-esmectite e clorite-esmectite).

- **Identificação morfológica por microscopia eletrónica de varrimento (SEM)**

Os cristais dos diversos minerais de argila têm forma e dimensão características, sendo suscetíveis de se observarem ao microscópio eletrónico. É assim possível distinguir uns minerais de outros, aliás com certa dificuldade quando os cristais são demasiado pequenos e apresentam arestas mal definidas (*e.g.* illite) (Costa, 2011).

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) tem sido bastante utilizada na caracterização de minerais, permitindo a observação direta dos contornos de microestruturas (Queiroz de Carvalho e Simmons *in* Blight, 1997; Fourier *et al.* *in* Blight e Leong, 2012) e a caracterização de porosidade inter e intragranular.

- **Identificação espectral de elementos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)**

O conhecimento da composição química da argila é fundamental para o perfeito diagnóstico da sua natureza mineralógica; no entanto, só por si, a análise química mostra-se em geral insuficiente, pelo facto da argila ser em regra uma mistura de minerais e não um mineral puro (Costa, 2011). Por tal motivo, os resultados das análises químicas devem ser analisados em paralelo com resultados provenientes da aplicação de outras técnicas (*e.g.* difração de raios-X,

microscopia eletrônica de varrimento, análises térmicas, análises espectroscópicas, entre outras) (Gomes, 1988).

Os SEM equipados com detetores de energia dispersiva de raios-X (Energy Dispersive x-Ray Spectrometer (EDS)) permitem a determinação da composição dos minerais (Queiroz de Carvalho e Simmons *in* Blight, 1997; Fourier *et al.* *in* Blight e Leong, 2012). Com o SEM-EDS é possível determinar a composição química pontual das fases minerais, constituindo o EDS a ferramenta para a caracterização e distribuição espacial de elementos químicos.

Assim, efetua-se a análise elementar do material, expressando-se os diversos elementos em geral sob a forma de óxidos. Os elementos que correntemente se determinam são em número limitado (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K e Na), mas em certos casos pode ter interesse determinar também outros. As relações moleculares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$, calculadas a partir dos resultados da análise elementar, constituem índices valiosos para o estabelecimento da composição mineralógica da argila. A presença de ferro combinado em teores superiores de 2% indica a existência de minerais de argila do tipo 2:1. Teores de magnésio superiores a 1% são reveladores da presença de clorite e/ou minerais 2:1. O potássio, que é característico dos minerais micáceos, se existir em quantidade acima de 1% indica a presença de ilites (Costa, 2011).

De facto, segundo Duarte (2002), uma caracterização completa e credível dos solos residuais, requer a análise dos dados químicos em correspondência com a análise dos dados mineralógicos. A geoquímica e a variação dos teores dos elementos maiores nos perfis de alteração contribui para o conhecimento do tipo e intensidade da meteorização a que determinada rocha esteve sujeita. Assim, tal interpretação é sustentada pela identificação e semi-quantificação dos produtos de alteração, nomeadamente dos minerais de neoformação.

De acordo com a maioria dos estudos clássicos referidos por Duarte (2002), a análise da evolução geoquímica dos perfis de meteorização limita-se aos elementos maiores. No comportamento geoquímico dos elementos maiores durante a meteorização, o grupo dos elementos, cálcio, sódio, potássio e magnésio, em conjunto, têm uma mobilidade superior à da sílica, e esta por seu turno tem uma mobilidade superior à dos sesquióxidos, Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

Duarte (2002) utilizou vários índices de variação química, porque uma das finalidades destes índices é a quantificação da intensidade de meteorização. Objetivo este com grande interesse quando se pretende, por exemplo, que os índices de meteorização funcionem como graus de alteração.

De acordo com Vaughan, 1988; Anon, 1990 e Irfan, 1996 as propriedades mineralógicas passaram a ser determinadas com frequência, desde que se reconheceu que as mesmas

controlam as propriedades geotécnicas das rochas alteradas e dos solos residuais e, o comportamento dos mesmos quando solicitados em obras de engenharia.

Na Tabela 2.12 apresentam-se os resultados da composição química em percentagem de óxidos presentes nas amostras de solos residuais graníticos estudadas por Cavaleiro (1994), Viana da Fonseca (1996), Duarte (2002).

Tabela 2.12: Composição química de amostras de solos residuais graníticos de Portugal

Óxidos (%)	Cavaleiro (1994) ⁽²⁾	Viana da Fonseca (1996) ⁽³⁾	Duarte (2002) ⁽⁴⁾
SiO ₂	52,25	68,7; 68,9	51,46 - 63,87
Al ₂ O ₃	31,07	19,2; 18,4	15,37 - 28,41
Fe ₂ O ₃	1,67	1,53; 1,46	1,84 - 8,32
MgO	0,33	0,19; 0,29	0,11 - 2,97
CaO	0,01	0,06; 0,08	0,01 - 5,19
Na ₂ O	2,07	0,13; 0,19	0,09 - 5,75
K ₂ O	2,38	4,36; 4,69	0,80 - 5,99
TiO ₂	vestígios	0,24; 0,22	0,13 - 0,93
P ₂ O ₅	-	-	0,07 - 0,30
MnO	0,04	0,02; 0,03	0,01 - 0,16
P.R. ⁽¹⁾	10,13	6,13; 5,26	2,98 - 8,11

⁽¹⁾ Perda ao rubro;

⁽²⁾ Valor médio de 3 amostras (solos residuais com predominância de caulinite);

⁽³⁾ Amostras (1 e 2) recolhidas próximo da Senhora da Hora e do limite do município do Porto (o campo experimental era nos terrenos aonde estava em construção, na altura o novo Hospital Distrital de Matosinhos (em termos geológicos, as formações existentes incluem-se no denominado granito do Porto);

⁽⁴⁾ Selecionou cerca de 20 amostras.

▪ Análise estrutural por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica espectroscópica que se baseia nas interações da matéria com radiação eletromagnética. É uma espectroscopia de absorção que usa a região do infravermelho do espectro eletromagnético. A radiação é absorvida pela molécula e o relaxamento é realizado por variação de estados vibracionais. O tipo de estados vibracionais e o comprimento de onda de absorção dependem das ligações químicas presentes na molécula¹³. Esta técnica pode ser usada para identificar um composto, determinar a composição de misturas de compostos, acompanhar reações e fornecer informação relativa à estrutura molecular. Os espectros de infravermelho localizam-se

¹³ Para que uma molécula tenha atividade em espectroscopia de infravermelho é fundamental que a radiação induza uma variação do momento dipolar da ligação química. É comum um grupo funcional de uma molécula exibir mais do que um valor máximo de absorção, devido aos diferentes modos vibracionais possíveis para o mesmo grupo. Os modos vibracionais de uma molécula envolvem variação do comprimento de ligação química (*estiramento*) ou variação do ângulo de ligação (*deformação*) (Figueiredo, 2007).

normalmente na região espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} . Nos gráficos resultantes da aplicação da técnica, aparecem em abcissas as frequências (número de onda, cm^{-1}) e em ordenadas a transmitância (0-100%).

Silva (2013) utilizou FTIR, como complemento de análise por SEM/EDS, DRX, em agregados geopoliméricos artificiais ativados alcalinamente, para utilização no tratamento de águas residuais. O material precursor (material de base) e as amostras ativadas alcalinamente foram objeto de espectroscopia FTIR. A interpretação da variação das bandas espectrais permitiu verificar que vibrações mais fortes ocorreram entre 950 e 1200 cm^{-1} , características das ligações Si-O-Si e Si-O-Al e vibrações de estiramento assimétrico Si-O. As bandas de absorção próximas de 3450 e 1650 cm^{-1} indicaram a presença de moléculas de água, que se presumiu ter sido absorvida da atmosfera ou ter permanecido nas misturas devido a uma ativação apenas parcial que não levou à hidratação completa do agregado. A aplicação de FTIR confirmou alterações na estrutura induzidas pela ativação alcalina e pela imersão em água das amostras, particularmente através das alterações na posição dos picos, no intervalo da banda entre 950 e 1050 cm^{-1} , indicando ainda, este comportamento, que a reação de geopolimerização não foi completa.

A técnica de FTIR tem também sido útil na caracterização de zeólitos. Segundo Lentys e Lercher (2001), um espectro de infravermelho típico de um zeólito compreende essencialmente três zonas características. A primeira, entre 500 e 650 cm^{-1} , refere-se às vibrações de deformação do anel duplo. Entre 650 e 1200 cm^{-1} encontram-se vibrações de estiramento simétrico e assimétrico das ligações T-O-T (sendo T: Si ou Al). As vibrações a frequências superiores a 3000 cm^{-1} são referentes ao grupo T-OH. A presença característica de água na estrutura zeolítica origina uma banda de absorção na região 1600 a 1650 cm^{-1} (Mozgawa, 2000). O espectro de infravermelho do zeólito NaY (zeólito sintético), obtido no estudo de Figueiredo (2007), permite mostrar as referidas regiões. Além da caracterização estrutural, a técnica de FTIR permite ainda detetar a presença de compostos orgânicos no zeólito, nomeadamente complexos de metais imobilizados na estrutura, pela observação das regiões não absorventes do espectro do zeólito.

A espectroscopia de infravermelho tem sido um método frequentemente usado para analisar a estrutura, ligações e propriedades químicas de minerais de argila (Madejová, 2003). Os estudos de FTIR ajudam ainda na identificação de vários tipos de minerais presentes em adsorventes de base argilosa (Nayak e Singh, 2007). Neste contexto, as bandas de absorção que surgem nos espectros de argilas resultam da excitação das vibrações atômicas, sempre que a radiação de infravermelho tenha a mesma energia ou frequência das vibrações atômicas que correspondem quer a movimentos de translação, quer a movimentos de rotação dos átomos ou moléculas. A absorção ocorre quando as vibrações estão associadas a modificações do momento dos dipolos (Gomes, 1988). Os espectros de absorção de infravermelho podem proporcionar muita

informação sobre identificação, quantificação e aspectos estruturais dos minerais argilosos, cristalinos ou amorfos. As frequências das bandas de absorção dependem da natureza dos átomos (massa e cargas elétricas) envolvidos nas vibrações, dos seus arranjos geométricos (influência ou interação com átomos vizinhos) e energia das ligações entre eles (Gomes, 1988).

Para além de permitirem a identificação por serem específicos dos edifícios cristaloquímicos das diferentes espécies cristalinas, os espectros de absorção de infravermelho, facultam informações não obtidas através de outras técnicas analíticas importantes (e.g. DRX). A espectroscopia de absorção de infravermelho é mais sensível à “*short range crystalline order*” do que a DRX. Fornece ainda informações sobre o grupo sistemático de minerais a que determinada espécie pertence, a natureza das substituições atômicas isomórficas, a distinção entre água molecular e água hidroxílica, sobre a ordem-desordem estrutural e quanto à presença de impurezas cristalinas ou não cristalinas (Gomes, 1988).

Num estudo de Pereira *et al.* (2013), sobre sedimentos argilosos provenientes do município Assis Brasil, Acre, foram realizados ensaios de lixiviação com soluções de ácido sulfúrico, ácido húmico e ureia, para avaliar a capacidade de retenção de molibdato nesses materiais e investigar a viabilidade do processo de adsorção na interface sólido-solução. As amostras foram caracterizadas a partir de dados de DRX, espectros FTIR, cargas superficiais e composição química.

Nos espectros FTIR das amostras naturais observaram-se bandas de absorção típicas dos minerais argilosos (esmectite/caulinite) a 3620 cm^{-1} , referentes às vibrações de estiramentos dos grupos OH ligados ao Al^{3+} , associados aos grupos da esmectite e caulinita. A banda a 3460 cm^{-1} , perceptível na amostra natural, atribui-se à vibração de estiramento de água de hidratação nos minerais argilosos, tais como esmectite, ilite e caulinita. A banda em torno de 1432 cm^{-1} associa-se à presença de calcite e bandas em torno de 1620 a 1650 cm^{-1} correspondem à vibração de deformação da molécula de água. Bandas na região próxima a 790 cm^{-1} são características de minerais argilosos, sendo atribuídos ao modo de deformação angular do grupo Al-O-Si. A presença de quartzo nas amostras é reforçada nos espectros FTIR pelos pares $778/779\text{ cm}^{-1}$. As deformações angulares de Si-O-Al e Si-O-Fe são referentes às bandas em torno de 690 e 470 cm^{-1} , respetivamente (Pereira *et al.* 2013).

As principais bandas de absorção associadas ao estiramento e deformação dos grupos OH diminuíram de intensidade conforme houve aumento da concentração do ácido. Este resultado é representado pelas bandas a 3600 cm^{-1} referente ao estiramento OH estrutural típico da montmorilonite e a 3400 cm^{-1} referente ao estiramento OH da H_2O . As bandas em torno de 910 cm^{-1} e 520 cm^{-1} são referentes à deformação Al-OH-Al e Al-O-Si, respetivamente. Estes resultados indicaram bandas características dos minerais esmectite, caulinita e quartzo, complementando assim os resultados da DRX. As bandas referentes às amostras modificadas

foram atribuídas ao processo de delaminação e amorfização da estrutura da esmectite, assim como a possíveis reações que ocorreram na superfície e/ou bordas das lamelas (Pereira *et al.* 2013).

A DRX realizada à argila estudada por Nayak e Singh (2007) mostra a presença de quartzo, caulinite, hematite, ilite e tridimite, minerais estes que foram confirmados pela análise de FTIR. No estudo de infravermelhos da argila, as vibrações de estiramento Si-O foram observadas a $790,9\text{ cm}^{-1}$, $693,4\text{ cm}^{-1}$, $538,8\text{ cm}^{-1}$ e $468,9\text{ cm}^{-1}$, mostrando a presença de quartzo (Marel e Bentelspacher, 1976). Bandas acentuadas a $3696,7\text{ cm}^{-1}$, $3622,5\text{ cm}^{-1}$ e $3450,4\text{ cm}^{-1}$ indicam a possibilidade de ligações OH. No entanto, uma banda mais larga a $3450,4\text{ cm}^{-1}$ e outra banda a $1633,4\text{ cm}^{-1}$ no espectro de argila, sugerem a possibilidade de água de hidratação no adsorvente. A camada interior de ligação de hidrogênio na argila é atribuída por uma banda característica a $3622,5\text{ cm}^{-1}$

A maioria das bandas, tais como $3696,7\text{ cm}^{-1}$, $3622,5\text{ cm}^{-1}$, $3450,4\text{ cm}^{-1}$, $1033,3\text{ cm}^{-1}$, $914,5\text{ cm}^{-1}$, $790,9\text{ cm}^{-1}$, $693,4\text{ cm}^{-1}$, $538,8\text{ cm}^{-1}$ e $468,9\text{ cm}^{-1}$, mostram a presença de caulinite (Tuddenham e Lyon, 1960). As vibrações observadas a $914,5\text{ cm}^{-1}$ indicam a possibilidade da presença de hematite (Gadsen, 1975). A presença das bandas a $3696,7\text{ cm}^{-1}$, $3622,5\text{ cm}^{-1}$, $3450,4\text{ cm}^{-1}$, $2369,8\text{ cm}^{-1}$, $1633,4\text{ cm}^{-1}$, $1033,3\text{ cm}^{-1}$, $914,5\text{ cm}^{-1}$ e $790,9\text{ cm}^{-1}$, indicam a possibilidade da presença de ilite (Wolf, 1963). Assim, os resultados do infravermelho são verdadeiramente úteis na identificação de vários tipos de minerais presentes no adsorvente usado. Os espectros de infravermelho destes adsorventes mostram a banda de adsorção da argila a $3622,5\text{ cm}^{-1}$ correspondente a vibrações de água, indicando a natureza hidratada destes materiais e a presença da ligação OH.

Silva e Santana (2013) pretenderam mostrar os diversos métodos usados para estudar a estrutura cristalina da caulinite, bem como a sua capacidade de adsorção, usando a técnica FTIR para comprovar resultados obtidos no DRX. Na região de mais alta energia observaram-se de 3695 a 3620 cm^{-1} vibrações características de deformações axiais dos grupos O-H (grupos hidroxilos). Para uma caulinite bem cristalizada, o FTIR apresenta quatro bandas de vibrações O-H em 3695 , 3669 , 3652 e 3620 cm^{-1} . No entanto, a desordem na cristalinidade da caulinite pode ser detetada nessa região, se o par de bandas 3669 e 3652 cm^{-1} for substituído por uma banda em 3653 cm^{-1} (De Resende *et al.*, 2012).

No intervalo de 1000 a 1120 cm^{-1} , o FTIR apresenta bandas de deformações axiais Si-O-Si e Si-O da caulinite (Hidalgo *et al.*, 2010). No intervalo de 900 a 700 cm^{-1} é possível observar no FTIR quatro bandas de deformações angulares Al-O-H e de translação O-H (Castellano *et al.*, 2010). No intervalo de $700 - 400\text{ cm}^{-1}$ existem bandas de deformações angulares Si-O e Si-O-Al da caulinite (Jiang *et al.*, 2009; Ríos *et al.*, 2009). Nessa região do FTIR, existe a possibilidade de ser observada a presença de bandas adicionais do tipo Si-O-X, referentes à substituição

isomórfica ou mesmo de cátions metálicos ligados à superfície externa da caulinite (Hajjaji *et al.*, 2002).

A Tabela 2.13. mostra as principais bandas de vibração de argilas, observadas em Nayak e Singh (2007) e Silva e Santana (2013).

Tabela 2.13: Principais bandas vibracionais de argilas (Nayak e Singh, 2007; Silva e Santana, 2013)

Faixa de absorção (cm ⁻¹)	Bandas de vibração
3600 - 3700	Al-O-H
2200 - 3600	H-O-H
1600 - 1700	H-O-H
950 - 1120	Si-O-Si, Si-O, Al-O-Si
900 - 940	Al-O-H
850	Si-O, Si-O-H
790 - 800	Si-O, Si-O-Al; (Al, Mg)-O-H; Si-O-(Mg, Al)
680 - 695	Si-O, Si-O-Al, Si-O-Si
520 - 540	Si-O, Si-O-Al
420 - 470	Si-O, Si-O-Fe Si-O-Si, O-Si-O

Esta técnica é pois muito útil, não só para identificar compostos de solo, como para detetar a alteração de compostos após processos de degradação ou reação com outros compostos.

2.5.3.3. Capacidade de troca catiónica

As partículas minerais (argila) e orgânicas (húmus) do solo apresentam características especiais, de que se salientam as suas propriedades coloidais¹⁴. Por esta razão, a argila e o húmus são designados, genericamente por coloides do solo. Os coloides são partículas com superfície específica muito elevada, com a particularidade de apresentarem cargas elétricas à sua superfície, o que lhes permite atrair, reter e trocar elementos que apresentem também cargas elétricas (iões). Dado que as cargas elétricas das argilas e do húmus são, principalmente, de natureza negativa, os iões retidos ou trocados são predominantemente cátions, isto é, aqueles que apresentam cargas elétricas positivas (LQARS, 2006).

O conjunto constituído pelas substâncias coloidais do solo, tanto de natureza mineral (sobretudo argila), como de natureza orgânica (sobretudo húmus), em que se processam

¹⁴ As propriedades coloidais da argila são devidas muito principalmente à porção de diâmetro inferior a 0,1 µm, muito menos à porção 0,1 a 1 µm e só muito atenuadamente se manifestam na porção restante (1 a 2 µm) (Costa, 2011).

fenómenos de troca ou permuta de iões, designa-se, habitualmente, por complexo de troca do solo (LQARS, 2006).

A capacidade máxima que o solo tem de adsorver catiões recebe o nome de capacidade de troca catiónica. O termo “troca” resulta da possibilidade de os iões poderem ser trocados por outros com cargas elétricas do mesmo sinal, isto é, um catião adsorvido (*e.g.* K^+), pode ser trocado por outro catião (*e.g.* Na^+), que se encontre na solução do solo. Este fenómeno ocorre natural e permanentemente, encontrando-se os iões da solução do solo em equilíbrio com aqueles que se encontram adsorvidos à superfície dos coloides (LQARS, 2006).

Para concentrações equivalentes, alguns catiões são adsorvidos mais fortemente que outros, daí que podem ser ordenados em sequências. O poder de troca de um catião será tanto maior quanto maior for a sua valência e menor for a sua hidratação. Para o caso de catiões monovalentes e bivalentes, segundo Gomes (1988) as sequências são as seguintes: $H^+ > Cs^+ > Rb^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ e $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$, respetivamente. Na maioria dos casos, os iões retidos no complexo de troca são o Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ . A estes três catiões e ao sódio (Na^+), dá-se o nome de bases de troca e à soma das suas quantidades a designação de soma das bases¹⁵ (LQARS, 2006).

Exprimindo a soma das bases de troca em percentagem da CTC, obtém-se o grau de saturação do solo em bases. Se este valor é substancialmente inferior a 100, tal indica que uma parte da capacidade de troca não é ocupada (ou preenchida) por bases, mas sim por hidrogénio (H^+), alumínio (Al^{3+}) e por outros catiões, estando-se na presença de um solo mais ou menos ácido, isto é, com pH baixo. Embora dependente do tipo de argila presente e do teor de matéria orgânica, quanto mais baixo for o grau de saturação menor será o valor do pH. Solos neutros ou ligeiramente alcalinos apresentam, geralmente, um grau de saturação igual ou superior a 90% (LQARS, 2006).

Na Tabela 2.14 indicam-se as classificações usadas para caracterizar a capacidade de troca catiónica, soma das bases de troca e grau de saturação do solo, bem como o grau de saturação adequado de cada base, do ponto de vista agronómico (LQARS, 2006).

¹⁵ A medida química usual para definir aquelas quantidades é o miliequivalente/100 g de terra (abreviadamente, meq. ou m.e./100 g), que é a milésima parte de um equivalente. Este pode ser definido como a capacidade para um dado ião se combinar ou substituir um ião hidrogénio (H^+). Podem também ser expressas em *cmol(+)/kg* (*centimole de carga elétrica positiva por quilograma*), unidade equivalente ao m.e./100 g. (LQARS, 2006).

Tabela 2.14: Classificação da capacidade de troca catiónica, do grau de saturação em bases e bases de troca do solo (adaptado de Alves, 1989)

Classificação	Grau de saturação das bases (%)	Capacidade de troca catiónica m.e./100 g	Bases de troca (m.e./100 g)			
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Muito baixa	≤ 20	≤ 5,0	≤ 2,0	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,1
Baixa	21 - 40	5,1 - 10,0	2,1 - 5,0	0,6 - 1,0	0,1 - 0,25	0,1 - 0,25
Média	41 - 60	10,1 - 20,0	5,1 - 10,0	1,1 - 2,5	0,26 - 0,50	0,26 - 0,50
Alta	61 - 80	20,1 - 40,0	10,1 - 20,0	2,6 - 5,0	0,51 - 1,0	0,51 - 1,0
Muito alta	> 80	> 40	> 20	> 5,0	> 1,0	> 1,0

Existem vários métodos para determinação da CTC de uma argila, mas além do valor deste parâmetro, é também de todo o interesse identificar e quantificar os catiões adsorvidos na argila a que globalmente corresponde o valor de CTC (Gomes, 1988). Atendendo ao mecanismo de adsorção catiónica, pode definir-se a CTC do solo como a quantidade de catiões necessária para neutralizar as cargas negativas de uma quantidade unitária de solo em determinadas condições, sobretudo para um determinado pH (Costa, 2011). Está muito vulgarizada a determinação da CTC a pH 7, por meio de acetato de amónio, conforme descrito em Houba *et al.* (1995).

Na Tabela 2.15 apresentam-se valores típicos de CTC para vários minerais argilosos. Verifica-se que as caulinites são os minerais de argila com menor capacidade de troca catiónica, e os seus valores variam com o grau de ordem-desordem estrutural da caulinite e com a presença de impurezas minerais ou não minerais associadas (Gomes, 1988). Em Ramísio (2007) é referido que a CTC de siltes e areias é muito pequena.

Tabela 2.15: Capacidade de troca catiónica de alguns minerais de argila

Minerais	Capacidade de troca catiónica (cmol ₍₊₎ /kg ou meq/100 g)	Referências
Caulinite	3 - 15	Grim, 1953; Gomes (1988)
	3	Lambe e Whitman (1979); Das (1985)
Haloisite (2H ₂ O)	12	Lambe e Whitman (1979); Das (1985)
	10 - 40	Gomes (1988)
Illite	10 - 40	Grim, 1953
	25	Lambe e Whitman (1979); Das (1985)
	10 - 50	Gomes (1988)
Clorite	20	Lambe e Whitman (1979); Das (1985)
	10 - 50	Gomes (1988)
Vermiculite	100 - 150	Grim, 1953
	150	Lambe e Whitman (1979); Das (1985)
	100 - 200	Gomes (1988)
Montmorilonite	80 - 150	Grim, 1953
	100	Lambe e Whitman (1979); Das (1985)
	80 - 200	Gomes (1988)

Importa reter que, embora outros materiais do solo possam contribuir apreciavelmente para a capacidade de troca, esta é devida muito principalmente aos minerais de argila e aos colóides orgânicos do solo.

Assim, e no que refere aos minerais de argila, a adsorção catiónica deve-se à existência de (Costa, 2011):

- Cargas negativas intrínsecas ou permanentes, resultantes de substituições isomórficas;
- cargas negativas resultantes de ligações quebradas nos rebordos dos cristais e/ou da dissociação de hidrogénios de oxidrilos expostos dos rebordos dos cristais ou de superfícies basais externas.

De uma maneira geral pode dizer-se que a capacidade de troca catiónica dos minerais de argila é independente do pH enquanto este seja inferior a cerca de 5. A partir de cerca de pH 6, aumentam as cargas negativas dependentes do pH, de modo que a capacidade de troca catiónica cresce progressivamente, atingindo o máximo para pH à volta de 10. Dos minerais caulinite, illite e montmorilonite, a montmorilonite é o que tem mais cargas intrínsecas ou permanentes. Além disso, os seus cristais são expansíveis, facultando o acesso de catiões a posições de troca existentes entre unidades estruturais adjacentes. Por último, as dimensões dos cristais são as menores dos três minerais referidos, pelo que a superfície específica é maior do que nos restantes. Consequentemente, a montmorilonite deverá ter a maior capacidade de troca catiónica e esta resultar, muito principalmente, de cargas não dependentes do pH.

A caulinite, sem substituições isomórficas, sem acessibilidade interna de catiões, e de menor superfície específica do que qualquer dos outros minerais, é o que deverá ter menor capacidade de troca, e esta resultar principalmente de cargas dependentes do pH. Finalmente a illite, com menos cargas negativas intrínsecas do que a montmorilonite, com nula a muito fraca acessibilidade interna de catiões, e com superfície específica intermédia entre a dos outros minerais, deve ocupar, em geral, posição intermédia entre a montmorilonite e a caulinite.

A capacidade de troca catiónica da matéria orgânica do solo é devida provavelmente apenas a cargas negativas dependentes do pH. Resultam da ionização de hidrogénios de grupos COOH e grupos OH fenólicos e enólicos das partículas húmicas. Os hidrogénios de grupos carboxílicos dissociam-se principalmente entre cerca de pH 4 e pH 7, e os de grupos oxidrílicos apenas acima de cerca de pH 6. De referir que os valores médios mais frequentes para a capacidade de troca catiónica da matéria orgânica são da ordem dos 200 m.e./100 g (LQARS, 2006).

Admitindo, para valores médios de capacidade de troca da montmorilonite, illite e caulinite, respetivamente 115, 25 e 9 m.e./100 g, pode dizer-se que a capacidade de troca da matéria orgânica será, em média, cerca de 1,7 vezes superior à da montmorilonite, 8 vezes superior à da illite e 22 vezes maior que a da caulinite (Costa, 2011).

2.5.3.4. Matéria orgânica

A matéria orgânica do solo é formada por restos de plantas e de outros seres vivos, parcial ou completamente decompostos, usando-se o termo “húmus” para a parte da MO bem decomposta, que atingiu um elevado grau de estabilidade e na qual não se reconhecem os materiais que lhe deram origem. De referir que é especialmente no húmus que residem as propriedades coloidais da matéria orgânica, tendo uma capacidade de troca catiónica muito superior à da argila (LQARS, 2006).

O húmus, quimicamente é muito complexo (Costa, 2011). Admite-se que é constituído por três frações, geralmente designadas de “ácidos húmicos”, “ácidos fúlvicos” e “humina”. A fração ácidos húmicos é a fração da matéria orgânica do solo dispersável em soluções diluídas de álcalis ou de certos sais (a frio) e que floclula por soluções diluídas de ácidos minerais. Os ácidos húmicos constituem facilmente sistemas coloidais, sendo eletronegativos e têm elevada capacidade de troca catiónica. O húmus manifesta as mesmas propriedades dos ácidos húmicos, sendo um material amorfo, extraordinariamente poroso, de fraca densidade, fortemente higroscópico, com elevado poder de retenção de água, sofre grandes variações de volume consoante o seu teor em água e tem coesão e adesividade fracas. Os coloides húmicos são eletronegativos, têm grande capacidade de troca catiónica, mas incluem grupos básicos que

desenvolvem carga positiva em certas condições. Apresentam poder tamponizante e são suscetíveis de dispersão e floculação.

Nesta linha teórica, Costa (2011) salienta o paralelismo da maior parte das propriedades do húmus com as de argila ou, mais especificamente, com as dos minerais de argila, apesar das evidentes diferenças de composição entre os dois materiais, e de os minerais de argila serem cristalinos ao passo que o húmus é amorfo. A verdade é que tal paralelismo resulta da natureza coloidal dos dois materiais. Relativamente à diferença de composição, resulta, contudo, além do contraste quanto à coesão e adesividade (grandes nas argilas, pequenas no húmus), e quanto à densidade (bastante maior a da argila do que a do húmus), diferença notável quanto à intensidade com que se manifestam as propriedades semelhantes e, para várias delas, quanto ao mecanismo por elas responsável. Nestes termos, os conjuntos resultantes das ligações entre coloides minerais e coloides orgânicos do solo são normalmente designados por “complexos argilo-húmicos”. Tais complexos constam de núcleos centrais minerais (partículas de argila), recobertos por matérias húmicas que, inclusivamente penetram entre as superfícies internas dos cristais, no caso dos minerais expansíveis. Assim, as ligações argilo-húmicas resultam de ações físicas e químicas, e consoante as condições prevalecentes (*e.g.* pH), podem admitir-se vários mecanismos para tais ligações.

Importa referir que certas substâncias orgânicas do solo podem formar com catiões metálicos, como o ião férrico, complexos organo-metálicos do tipo “quelato”. O processo de “quelatização” ou “complexação” consiste na forte retenção de um ião (normalmente um ião metálico) no interior da estrutura em anel de um composto, por meios de múltiplas ligações de valência. Desta forma, o ião metálico não pode ligar-se e combinar-se com outras substâncias em solução, ficando assim impedido de atividade química tal como se estivesse precipitado, mantendo-se em solução (Costa, 2011).

A matéria orgânica do solo pode ser determinada pelo método do carbono orgânico (procedimento de Walkley-Black), descrito por Nelson e Sommers (1996), pelo método do carbono orgânico por perda na ignição (combustão a seco), descrito por Van Reeuwijk (2002) ou através da Esp. LNEC E 201 (1967): Determinação do teor em matéria orgânica. Exprime-se em percentagem.

Como termos de referência, pode recorrer-se às designações presentes na Tabela 2.16, para indicar o nível de matéria orgânica de horizontes do solo.

Tabela 2.16: Designações indicativas do nível de matéria orgânica de horizontes do solo (Costa, 2011)

Percentagem de matéria orgânica		Designação indicativa do nível de matéria orgânica
Em horizontes de textura grosseira	Em horizontes de textura média e fina	
10 - 20	15 - 30	Muito alto
5 - 10	7 - 15	Alto
3 - 5	5 - 7	Medianamente alto
2 - 3	2 - 5	Médio
0,5 - 2	1 - 2	Baixo
< 0,5	< 1	Muito baixo

Valores de matéria orgânica inferiores a 0,01 até 0,33% foram apresentados em solos residuais estudados por Duarte (2002).

Acresce que, a matéria orgânica presente no solo, mesmo em pequena quantidade, tem potencialidade para contribuir para a retenção de catiões. Como referido em Ramísio (2007), os valores de capacidade de troca catiónica e superfície específica da matéria orgânica, são da ordem de 150 a 300 cmol_c/kg e 800 a 900 m²/g, respetivamente, e até em solos arenosos, os quais têm um teor de matéria orgânica inferior a 1%, este parâmetro exerce uma influência significativa nas reações químicas que ocorrem no solo.

Todavia, como afirmado em Ramísio (2007), embora a matéria orgânica e os ácidos húmicos presentes no solo, tenham capacidade de adsorção de catiões, a variabilidade das suas características ao longo do tempo dificulta a sua correta avaliação e limita especialmente a possibilidade de utilização desta propriedade para a retenção de metais pesados, pela impossibilidade de controlo prático sobre os fenómenos envolvidos. Neste sentido, apesar da matéria orgânica ter mais locais de troca disponíveis do que a maioria das argilas, apenas propicia uma retenção temporária dos metais, dado que se o complexo orgânico for biodegradável, os metais serão novamente libertados. Importa sublinhar a existência de trabalhos de investigação com o objetivo de reter contaminantes com recurso a minerais.

2.5.3.5. pH do solo

O pH mede o grau de acidez ou alcalinidade do solo, através da concentração de hidrogénios (H⁺) na sua solução, expressa em g/L. Avalia-se através da escala de pH que varia entre 0 e 14, podendo utilizar-se a classificação indicada na Tabela 2.17. (LQARS, 2006).

O pH do solo pode ser determinado em água (H₂O) pelo método potenciométrico, em suspensão solo: água (1:2,5), descrito por Van Reeuwijk (2002); pode também ser determinado numa

solução normal de cloreto de potássio (KCl) (neste caso, o valor obtido é geralmente inferior ao pH do solo determinado em água (Costa, 2011)) e recorrendo à Esp. LNEC E 230 (1967): Determinação do pH.

Tabela 2.17: Classificação do pH (H₂O) do solo (Soveral-Dias *et al.*, 1980 in LQARS, 2006)

pH (H ₂ O)	Designação	
≤ 4,5	Muito ácido	Ácido
4,6 - 5,5	Ácido	
5,6 - 6,5	Pouco ácido	
6,6 - 7,5	Neutro	Neutro
7,6 - 8,5	Pouco alcalino	Alcalino
8,6 - 9,5	Alcalino	
> 9,5	Muito alcalino	

Os valores indicados referem-se aos valores de pH medidos na suspensão solo/água na proporção 1:2,5. A escala de pH é uma escala logarítmica, isto é, um valor de pH 4,0 indica um carácter dez vezes mais ácido que o de pH 5,0, ou cem vezes mais que o de pH 6,0 (LQARS, 2006).

A carga elétrica das partículas coloidais varia com o pH, que como tal, influi consideravelmente nos fenómenos de adsorção e troca iónica, e nos de dispersão e floculação (Costa, 2011).

O pH do solo é uma medida do H⁺ na solução do solo que está em equilíbrio dinâmico com as cargas predominantemente negativas das superfícies constituintes das partículas do solo (Ramísio, 2007). A maioria dos solos apresenta valores de pH entre 4 e 8,5 (LQARS, 2006; Costa, 2011). Contudo há solos com pH inferior a 4 (chegando a 2 ou a valores ainda menores) e com pH superior a 8,5 (chegando a 10,7), como mencionado em Costa (2011). Em Portugal, os solos são muito variáveis no tocante aos valores de pH. De um modo geral, os valores mais baixos encontram-se nos solos derivados de rochas ígneas (*e.g.* granito), sendo os solos das regiões de maior pluviosidade de tendência ácida, dada a lavagem de bases de troca que se verifica nessas regiões (LQARS, 2006). Valores de pH do solo entre 4,5 e 6,6 encontram-se na região da Beira Interior (Ribeiro *et al.*, 2010). De notar que o pH do solo controla a existência das cargas negativas na superfície dos minerais de argila e da matéria orgânica (Ramísio, 2007).

Capítulo 3

Filtração reativa na remoção de constituintes de águas residuais tratadas

3.1. Tratamento de águas residuais por infiltração no solo e sua reutilização

3.1.1. Necessidade da prática de reutilização de águas residuais tratadas

Os recursos hídricos de uma região dependem do seu clima (precipitação atmosférica, temperatura e evapotranspiração), mas também da afluência de água proveniente de bacias hidrográficas, que podem ser partilhadas com outros países. Existem determinadas situações que podem gerar sérios desequilíbrios entre necessidades e disponibilidades de água, que podem alcançar níveis graves em anos de uma anormal escassez de precipitação. De referir que a disponibilidade de recursos hídricos varia no tempo e no espaço e as necessidades de água para as atividades humanas também não são constantes. Estes desequilíbrios quantitativos entre a procura e a disponibilidade de água, são acentuados pela degradação da qualidade das águas naturais, decorrente de insuficiente controlo da poluição antropogénica, o que introduz limitações ao aproveitamento de alguns recursos naturais (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

A escassez de água para consumo humano é considerada um problema que tem vindo a aumentar em todo o Mundo, referindo-se como origem da escassez hídrica, a sobre-exploração dos recursos hídricos e as recorrentes secas verificadas nos últimos anos, situação que resulta em graves consequências ambientais, sociais e económicas (Santos, 2008). Em conformidade com o referido, têm vindo a ser estudadas, um pouco por todo o Mundo, origens de água alternativas, sobretudo através da reutilização de ART. A crescente prática de reutilização de águas residuais tem vindo a ser motivada essencialmente pela escassez de recursos hídricos (decorrente de uma situação natural, como por exemplo o clima da região, ou como consequência do crescimento demográfico e do desenvolvimento sócio-económico) e pela necessidade de proteção dos meios hídricos recetores dos efluentes de ETAR. Assim, é necessário assegurar uma gestão sustentável dos recursos hídricos, na qual se inclui a conservação da água e de que a reutilização constitui uma componente estratégica muito importante.

Marecos do Monte e Albuquerque (2010) mencionam que Portugal é um país com abundantes recursos hídricos, em que mais de 40% desses recursos provêm de Espanha, evidenciando a importância da gestão das bacias hidrográficas dos rios Minho, Douro, Tejo e Guadiana. Porém, a utilização das disponibilidades hídricas nacionais é muito dificultada, tanto pela irregularidade da sua ocorrência no espaço e no tempo (por exemplo o balanço hídrico é deficitário a sul da zona do Médio Tejo), como pelas características demográficas e a pressão de algumas atividades económicas importantes (e.g., a agricultura e o turismo).

Do ponto de vista quantitativo, Portugal dispõe de abundantes recursos hídricos, cuja distribuição territorial e temporal condiciona o seu aproveitamento a um dispêndio de consideráveis investimentos em infraestruturas hidráulicas, que permitam o seu armazenamento, captação e transporte de zonas com excesso para zonas mais carenciadas. Em termos qualitativos, também existem limitações ao aproveitamento de alguns recursos hídricos disponíveis, pelo facto da qualidade da água não apresentar características compatíveis com algumas utilizações (Marecos do Monte, 2005).

Estima-se que o volume de ART em ETAR ascende a 500 milhões de m³ anuais, podendo este volume constituir uma origem alternativa para novas utilizações (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010), quer em utilização direta como após um tratamento complementar.

Com a execução do Plano Estratégico de Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais (PEAASAR II), estabelecido para o período 2007-2013, previa-se que 90% da população portuguesa dispusesse do serviço de tratamento de águas residuais urbanas e que 10% das águas residuais tratadas fossem reutilizadas (MAOTDR, 2007). No entanto, entre 2007 e 2011 a cobertura dos serviços de saneamento de águas residuais no que refere ao tratamento atingiu um nível de cobertura de 78%, e em relação à recolha de águas residuais urbanas de 81%, segundo dados contidos no Plano Estratégico Nacional para os Sistemas de Abastecimento de Água e de Águas Residuais para o período 2014-2020 (PENSAAR 2020) aprovado pelo Despacho n.º4385/2015 de 30 de Abril¹⁶, ficando abaixo do previsto no PEAASAR II.

Relativamente à reutilização das águas residuais urbanas, considera-se que a crescente relevância que assumiu nos últimos anos em termos de objetivo ambiental e de ecoeficiência não se traduziu em resultados práticos. De mencionar que a reutilização atual de cerca de 0,1% ficou muito longe do objetivo definido no PEAASAR II de 10%. Os motivos de tal objetivo não ter sido atingido poderão estar relacionados com os seguintes aspetos: a disponibilidade de outras opções de água bruta a preços mais reduzidos; os níveis atuais de taxa de recursos hídricos e as autorizações de extração de água em zonas de *stress* hídrico não fornecerem incentivos suficientes para a reutilização em detrimento da água bruta; os custos elevados associados ao

¹⁶ O Despacho n.º4385/2015 de 30 de Abril aprovou a estratégia para o abastecimento de água e o saneamento de águas residuais, para Portugal continental no período 2014-2020, designada por “PENSAAR 2020 - uma nova estratégia para o setor de abastecimento de águas e saneamento de águas residuais”.

transporte e garantia de qualidade da água reutilizada; a desconfiança por parte dos utilizadores em relação à qualidade do produto e restrições ao uso de águas residuais reutilizadas e a falta de legislação adequada ao fim em vista.

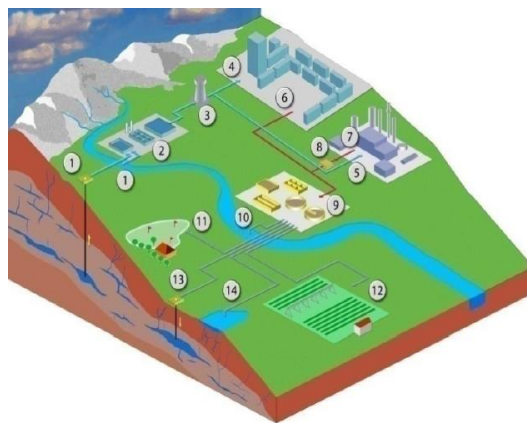
A partir do balanço do PEAASAR II e do diagnóstico da situação atual, foram definidos no PENSAAR 2020, cinco objetivos estratégicos ou eixos e dezanove objetivos operacionais distribuídos pelos cinco eixos. Relativamente ao eixo 3 (otimização e gestão eficiente dos recursos), importa referir o objetivo operacional 3.5 (valorização de recursos e subprodutos) no que refere à promoção da reutilização de águas residuais.

3.1.2. Reutilização como estratégia de conservação dos recursos hídricos

De acordo com a Diretiva nº91/271/CEE (tratamento de água residuais urbanas), *as águas residuais urbanas são águas residuais domésticas ou a mistura destas com águas residuais industriais e pluviais coletadas para a rede de drenagem pública*. As águas residuais urbanas resultam, portanto, da utilização de água que foi captada e tratada para assegurar o abastecimento de água potável às populações e às atividades económicas ligadas ao comércio e à indústria. A água residual, após tratamento, normalmente, retorna ao meio natural, através da sua descarga em meios superficiais ou no solo, como se apresenta na Figura 3.1.

Assim, a reutilização da água como estratégia de combate à escassez de recursos hídricos, pressupõe uma reutilização planeada, em que as águas residuais são tratadas e utilizadas para uma aplicação em que representa um benefício sócio-económico. Ao recuperar as ART para uma posterior utilização, atingem-se dois objetivos ambientais:

- O efluente tratado não é descarregado num meio recetor, reduzindo-se, desta forma, impactes ambientais associados à carga poluente residual;
- o efluente tratado pode ser utilizado como uma origem de água para diferentes usos.



LEGENDA: CICLO URBANO DA ÁGUA: 1- Captação de água subterrânea ou superficial; 2- Estação de Tratamento de Água; 3- Reservatório; 4- Abastecimento urbano; 5- Abastecimento industrial; 6- Águas residuais urbanas; 7- Águas residuais industriais; 8- Pré-tratamento; 9- ETAR; 10- Descarga no meio recetor

REUTILIZAÇÃO DE ART: 11- Rega paisagística; 12- Rega agrícola;

13- Recarga de aquíferos em furo de injeção direta; 14- Recarga de aquíferos em bacias de infiltração.

Figura 3.1: Ciclo de reutilização da água (adaptada de Marecos do Monte e Albuquerque, 2010)

3.1.3. Características das águas residuais relevantes em reutilização

As águas residuais urbanas podem conter substâncias orgânicas e inorgânicas dissolvidas e suspensas na água, destacando-se (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010):

- *Provenientes de água superficial ou subterrânea que constitui a origem de água bruta para produção de água para consumo humano;*
- *adicionadas e produzidas em reações químicas e biológicas no decurso do processo de tratamento de água bruta para produção de água potável;*
- *adicionadas no decurso da utilização da água de abastecimento público para múltiplas atividades: uso doméstico, comercial, industrial e outras;*
- *carregadas pelas águas pluviais em sistemas de drenagem unitários;*
- *introduzidas com a água de infiltração nos coletores;*
- *produzidas por reações químicas e biológicas durante o transporte no sistema de drenagem;*
- *adicionadas durante o transporte no sistema de drenagem para controlo de cheiro e de corrosão.*

No âmbito da reutilização de ART é fundamental conhecer o caudal disponível e as suas flutuações, assim como as características qualitativas das águas residuais não tratadas, uma vez que a referida informação permite prever:

- *A(s) aplicação(ões) da reutilização, que depende do volume de água disponível;*

- a composição da água a reutilizar, que será em função das características das águas residuais brutas e do tipo de tratamento que receberam na ETAR ou a que deverão ainda ser submetidas para adequar à(s) utilização(ões) desejada(s).

Na Tabela 3.1 apresentam-se os principais parâmetros indicadores das características físicas, químicas e biológicas das águas residuais urbanas, bem como as principais vias da sua origem.

Tabela 3.1: Características físicas, químicas e biológicas das águas residuais e suas origens (Tchobanoglous *et al.*, 2003, Asano *et al.*, 2007)

Características	Origens
Físicas	
Cor	Resíduos domésticos e industriais, decomposição da matéria orgânica
Cheiro	Decomposição das substâncias dissolvidas e em suspensão
Temperatura	Águas residuais domésticas e industriais
Sólidos	Água de abastecimento, águas residuais domésticas e industriais, erosão do solo, infiltração nos coletores
Químicas Orgânicas	
Carbo-hidratos	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Proteínas	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Óleos e gorduras	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Detergentes	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Pesticidas	Resíduos agrícolas
Fenóis	Águas residuais industriais
Compostos voláteis	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Poluentes prioritários	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Inorgânicas	
Alcalinidade	Águas residuais domésticas, água potável, água subterrânea infiltrada
Cloretos	Águas residuais domésticas, água potável, água subterrânea infiltrada
Metais pesados	Águas residuais industriais
Azoto	Águas residuais domésticas e escorrências agropecuárias
Fósforo	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais; escorrências naturais
pH	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Enxofre	Água de abastecimento, águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Poluentes prioritários	Águas residuais domésticas, comerciais e industriais
Gases	
Ácido sulfídrico	Decomposição de águas residuais domésticas
Metano	Decomposição de águas residuais domésticas
Oxigénio	Água do abastecimento público, infiltração de águas superficiais
Biológicas	
Animais	Cursos de água e ETAR
Plantas	Cursos de água e ETAR
Bactérias	Águas residuais domésticas, infiltração de águas superficiais, ETAR
Vírus	Águas residuais domésticas

O tratamento de águas residuais tem como objetivo a remoção da sua carga poluente de modo a produzir um efluente final capaz de ser descarregado em meios recetores sem causar impactes ambientais negativos e problemas de saúde pública, bem como cumprir as normas de descarga definidas para determinados parâmetros físico-químicos. Na legislação nacional, o

Decreto-Lei n.º152/97 de 19 de Junho (que transpõe a Diretiva n.º91/271/CEE de 21 de Maio, alterado pelo Decreto-Lei n.º149/2004 de 22 de Junho) e o Decreto-Lei n.º236/98 de 1 de Agosto, referem os valores limite de emissão para determinados parâmetros que caracterizam as águas residuais, tais como: carência química de oxigénio (CQO), carência bioquímica de oxigénio a cinco dias (CBO₅), sólidos suspensos totais (SST), azoto total (NT), nitrato (NO₃⁻) ou azoto nítrico (N-NO₃), amónio (NH₄⁺) ou azoto amoniacal (N-NH₄) e fósforo total (PT), sendo apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Valores limite de emissão de acordo com a legislação vigente

Parâmetro	Decreto-Lei n.º152/97 de 19 de Junho	Decreto-Lei n.º236/98 de 1 de Agosto
CQO (mg/L)	125	150
CBO ₅ (mg/L)	25	40
SST (mg/L)	35	60
NT (mg/L)	10; 15 ⁽¹⁾	15
NO ₃ ⁻ (mg/L)	--	50
NH ₄ ⁺ (mg/L)	--	10
PT (mg/L)	1; 2 ⁽²⁾	0,5; 3; 10 ⁽³⁾

⁽¹⁾ 15 mg/L entre 10 000 e 100 000 habitantes-equivalente; 10 mg/L para mais de 100 000 habitantes-equivalente;

⁽²⁾ 2 mg/L entre 10 000 e 100 000 habitantes-equivalente; 1 mg/L para mais de 100 000 habitantes-equivalente;

⁽³⁾ 10 mg/L (geral); 3 mg/L (águas que alimentam lagoas ou albufeiras); 0,5 mg/L (lagoas ou albufeiras).

No tratamento das águas residuais são utilizados operações e processos unitários que permitem a remoção de poluentes (Tabela 3.3).

Tabela 3.3: Níveis de tratamento mais comuns em ETAR (adaptado de Tchobanoglous *et al.*, 2003)

Níveis de tratamento	Descrição
Preliminar	Incorpora operações como a gradagem e desarenação para a remoção de material grosseiro, inertes e óleos e gorduras
Primário	Incorpora operações como a decantação e a flotação para a remoção de sólidos sedimentáveis e alguma matéria orgânica
Secundário	Incorpora processos de biomassa fixa (<i>e.g.</i> leitos percoladores, leitos de macrófitas e biofiltros) e de biomassa em suspensão (<i>e.g.</i> lagos de estabilização e lamas ativadas), para a remoção de matéria orgânica coloidal e solúvel)
Terciário	Incorpora processos de biomassa fixa e em suspensão, podendo utilizar reagentes químicos para a precipitação de nutrientes (azoto e fósforo)
Afinação	Incorpora processos físico-químicos (<i>e.g.</i> coagulação-floculação, filtração, e desinfecção) para a remoção de poluentes residuais e microrganismos

Contudo, os sistemas de tratamento convencionais, não permitem, como mostra a Tabela 3.4. remover a totalidade dos constituintes presentes em efluentes domésticos, podendo observar-se a presença de residuais, mesmo após o tratamento secundário. No entanto, os constituintes

remanescentes podem causar impactes ambientais significativos nas massas hídricas e no solo, nomeadamente nos seus potenciais usos. De entre os compostos residuais que são detetados na descarga de instalações de tratamento encontram-se, entre outros, matéria orgânica solúvel, biodegradável, produtos resultantes da atividade microbiológica, sólidos suspensos, metais pesados, compostos orgânicos voláteis e compostos inorgânicos solúveis.

Tabela 3.4: Variação de alguns parâmetros característicos para diferentes tipos de águas residuais urbanas (adaptado de Tchobanoglous *et al.*, 2003; Albuquerque, 2003)

Tipo de água residual	CBO ₅ (mg/L)	CQO (mg/L)	NT (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	PT (mg/L)	SST (mg/L)	C/N ¹ (mg/L)
Não tratada	140-400	350-1000	20-80	10-50	5-12	100-350	3-3,4
Após tratamento primário	80-250	200-500	20-60	10-40	5-10	80-140	3,5-4
Após tratamento secundário	20-40	80-150	5-10	5-10	1-3	10-50	3,5-4,8

¹ razão entre o carbono orgânico total e o azoto total

Quando o meio recetor apresenta, pelas suas características, sensibilidade à descarga de efluentes tratados ou, a jusante, é utilizado para determinado uso, a instalação de tratamento deve ser dotada de níveis de tratamento como o terciário e o avançado ou de afinação, de forma a reduzir a presença de compostos residuais e de microrganismos patogénicos, podendo, alternativamente, integrar-se a possibilidade de reutilização, de acordo com oportunidades e aplicações como descrito em Marecos do Monte e Albuquerque (2010).

No entanto, a maioria das instalações de tratamento está dimensionada apenas para tratamento secundário, sendo concebidas para a remoção de carga orgânica e de sólidos. Quando se pretende reutilizar o efluente final para recarga de aquíferos, ou até para rega, o solo pode desempenhar uma função de processo de tratamento final por filtração, para afinação da qualidade do efluente, nomeadamente para a remoção de carga residual sólida, orgânica e de nutrientes, bem como na remoção de patogénicos. A utilização do solo como meio filtrante é normalmente realizada em bacias de infiltração, com alimentação contínua, embora possa também ser feita a descarga direta de efluentes tratados no solo. Adicionalmente, podem ser utilizadas bacias de armazenamento/detenção, com alimentação contínua ou descontínua, para redução da carga poluente, previamente à sua descarga em meio hídrico ou infiltração no solo.

3.1.4. Aplicações da reutilização de águas residuais tratadas

Segundo Angelakis *et al.* (1999) o maior reconhecimento da prática de reutilização de ART ocorre em países como Israel, Tunísia, África do Sul, México e em alguns estados dos EUA, como é o caso da Califórnia, Flórida e Arizona. Durante o último século, a crescente necessidade de água potável resultou no desenvolvimento de vários sistemas para recuperação da água e formas de reutilização.

Um dos grandes domínios de aplicação da reutilização de águas residuais é a rega agrícola, que consome cerca de 65% dos recursos hídricos utilizados (Asano *et al.*, 2007), seguindo-se a rega paisagística (com destaque para a rega de campos de golfe, jardins e recintos desportivos), o abastecimento industrial, a RAQ, certos usos recreativos e ambientais (alimentação de lagos de recreio ou a preservação de *habitats* da vida selvagem) e usos urbanos que não obrigam à utilização de água potável (lavagem de ruas, a descarga de autoclismos, o combate a incêndios).

O fator mais importante na análise das possíveis aplicações de reutilização é a qualidade das ART, principalmente quando se consideram impactes na saúde pública e no ambiente. Os principais fatores a considerar na seleção da(s) aplicação(ões) são (Asano *et al.*, 2007; Marecos do Monte e Albuquerque, 2010):

- *A qualidade das ART, o que depende do seu nível de tratamento;*
- *o tipo de tecnologia associado ao tratamento das águas residuais;*
- *o equilíbrio entre a procura e a oferta de água para reutilizar, ou seja, entre o volume de água necessário para determinada utilização e o volume disponível de ART;*
- *as infraestruturas necessárias à concretização da reutilização, como reservatórios para armazenamento e sistemas de transporte e distribuição;*
- *a sustentabilidade económico-financeira do projeto de reutilização;*
- *a mitigação de impactes ambientais associados à reutilização.*

Na Tabela 3.5 sintetizam-se os principais fatores que, de certo modo, condicionam a reutilização de ART para diversas aplicações.

Tabela 3.5: Aplicações da reutilização de águas residuais tratadas e fatores condicionantes (Asano *et al.*, 2007; Marecos do Monte e Albuquerque, 2010)

Aplicação		Condicionantes
Rega agrícola	Viveiros de árvores e plantas	Necessidade de zona tampão Comercialização das culturas Saúde pública Controlo dos aerossóis e drenagem
	Culturas alimentares, forragens, cereais, fibras	
	Proteção contra as geadas	
	Silvicultura	
Rega paisagística	Campos de golfe	Controlo da desinfecção Saúde pública Aceitação pública Controlo dos aerossóis Drenagem Ligações cruzadas com rede de água potável
	Faixas separadoras e margens de autoestradas	
	Parques públicos	
	Campus escolares	
	Cemitérios	
	Jardins residenciais	
Indústria	Água de arrefecimento	Aerossóis Ligações cruzadas com rede de água potável Incrustações, corrosão, filmes biológicos
	Lavagem de equipamento	
	Combate contra incêndio	
	Construção pesada	
Recarga de aquíferos	Água de processo	Disponibilidade de locais Contaminação das águas subterrâneas Aumento do teor de SDT Efeitos toxicológicos devidos a compostos orgânicos
	Reforço dos aquíferos	
	Barreira contra a intrusão salina	
Usos recreativos e ambientais	Armazenamento	Eutrofização Ligações cruzadas com rede de água potável Toxicidade para a vida aquática
	Lagos e lagoas artificiais	
	Reforço do caudal de cursos de água	
	Reforço de zonas húmidas	
Usos urbanos não potáveis	Neve artificial	Ligações cruzadas com rede de água potável Incrustações, corrosão, filmes biológicos Aceitação pública Saúde pública
	Descarga de autoclismos	
	Fontes e jogos de água ornamentais	
	Lavagem de veículos	
	Lavagem de ruas	
	Lavagem de contentores de RSU	
	Combate a incêndios	
	Varrimento de coletores	
	Fusão de neve	
	Condicionamento de ar	

3.1.4.1. Recarga artificial de aquíferos com águas residuais tratadas

▪ Conceito de recarga artificial de aquíferos

Segundo Asano (2001), a RAQ de forma planeada constitui a quarta maior aplicação da reutilização da água, que tem sido praticada nos EUA e nos países do Médio Oriente, mas que nos últimos anos tem sido objeto de crescente interesse na Europa.

De acordo com Diamantino (2009), a RAQ pode definir-se como a introdução de água de forma artificial para o interior de um aquífero, com o objetivo de aumentar a disponibilidade dos recursos hídricos subterrâneos e/ou de melhorar a sua qualidade, contribuindo para uma adequada gestão do recurso hídrico subterrâneo, de forma o mais racional possível e de um

modo economicamente viável. Pode, ainda, ser definida como o modo utilizado para aumentar a quantidade de água que se infiltra num reservatório subterrâneo. Eden *et al.* (2007) consideram que a recarga artificial é simplesmente o processo de adicionar água a um aquífero, enquanto Díaz *et al.* (2000), designam recarga artificial de aquíferos como um conjunto de técnicas que permitem, mediante intervenção programada e introdução direta ou induzida de água num aquífero, aumentar o grau de garantia e disponibilidade dos recursos hídricos, assim como atuar sobre a sua qualidade. Para Bower (2002) a recarga artificial de aquíferos é alcançada através da introdução de água superficial em bacias, sulcos, valas ou outros dispositivos, que permitem a infiltração de água no solo até atingir o aquífero.

As infraestruturas utilizadas podem ser os furos de injeção, construídos ou não apenas para este efeito, ou uma diversidade de estruturas construídas ao nível do solo que têm com principal objetivo aumentar e facilitar a infiltração da água para o sistema aquífero. A recarga artificial pode igualmente ser utilizada como método de redução da carga poluente em águas residuais, devido ao papel depurador do solo. Marecos do Monte (2005) menciona que os poluentes que trazem maior preocupação na RAQ com ART são os microrganismos patogénicos, nomeadamente os vírus entéricos, certos compostos orgânicos, como produtos farmacêuticos e de higiene pessoal, e compostos persistentes, que podem atuar como disjuntores endócrinos, os metais pesados e os sais.

Marecos do Monte e Albuquerque (2010) salientam que a conceção de projetos de RAQ deve avaliar de forma criteriosa certos aspetos técnicos como sejam: os associados à variação do nível freático e disponibilidade de água no solo, às solicitações para consumo e requisitos de qualidade.

▪ **Objetivos da recarga artificial de aquíferos**

Para Marecos do Monte e Albuquerque (2010) a reutilização da água para RAQ tem como principal aplicação o reforço do volume de água subterrâneo, especialmente em zonas de escassez daquele recurso ou sujeitas a elevada pressão de extração, podendo ainda satisfazer outros objetivos, nomeadamente:

- *A criação de uma barreira hidráulica contra a intrusão salina em zonas costeiras;*
- *o tratamento complementar das águas residuais por meio do solo - através do chamado soil aquifer treatment (SAT);*
- *o armazenamento de água no solo, que funciona como um reservatório subterrâneo.*

Durante o seu percurso de infiltração através do solo as características da água sofrem um tratamento de afinação natural proporcionado por mecanismos de filtração, adsorção e biodegradação, resultando na redução de partículas em suspensão, de teores residuais de

compostos orgânicos e de microrganismos, nomeadamente vírus. Um exemplo de RAQ não planeada ocorre nos sistemas de infiltração a jusante das fossas sépticas, nas instalações de tratamento no solo e nos sistemas de rega.

A RAQ pode trazer vantagens como (Díaz *et al.*, 2000; Bower, 2002; SEWRPC, 2006):

- *Gestão do abastecimento de água para consumo de acordo com as variações sazonais na disponibilidade de água;*
- *armazenamento subterrâneo das águas de escorrência superficial não reguladas;*
- *redução ou eliminação do rebaixamento da piezometria no aquífero;*
- *redução nos custos de transporte, armazenamento e bombagem de água subterrânea;*
- *ação sobre problemas de subsidência;*
- *diminuição ou controlo de problemas de intrusão salina que afetam alguns aquíferos costeiros;*
- *aproveitamento das propriedades depuradoras do solo e da zona não saturada do solo como forma de tratamento de águas potáveis ou residuais;*
- *diluição do teor em nitratos, cloretos ou outros elementos químicos das águas subterrâneas de determinados aquíferos pela diluição com a água de recarga;*
- *melhoria da qualidade da água através da remoção de sólidos suspensos pela filtração pelo solo;*
- *proteção ambiental como a manutenção de zonas húmidas ou o controlo de zonas contaminadas no aquífero;*
- *cumprimento de determinadas obrigações legislativas.*

A RAQ pode incluir outras designações, para além da recarga artificial de aquíferos, nomeadamente a recarga natural, a recarga facilitada, a recarga induzida e a recarga incidental, como apresentado em Oliveira (2004), NNC (2002), Bouwer (2002) e Gale e Dillon (2005).

▪ **Métodos de recarga artificial de aquíferos**

O sistema de recarga é composto por um sistema de tratamento e as infraestruturas de armazenamento ou injeção, antes da recarga, e uma componente subterrânea, que inclui o sistema de introdução de água residual no solo (direto ou indireto), conforme se encontra apresentado na Figura 3.2.

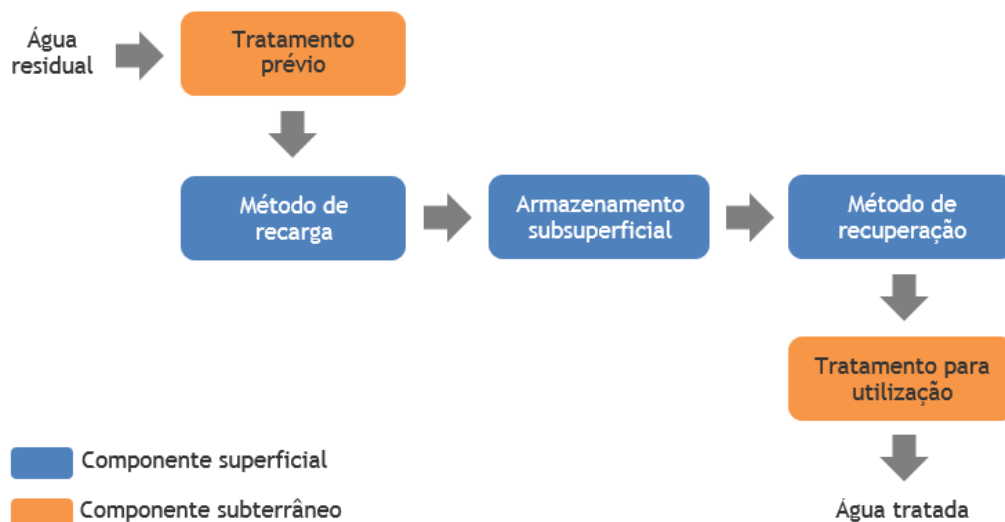


Figura 3.2: Componentes de um sistema de recarga (adaptada de Marecos do Monte e Albuquerque, 2010)

O método de recarga depende do tipo de aquífero (se é confinado ou livre), dependendo a afinação da qualidade do efluente infiltrado do tempo de armazenamento e da forma de escoamento no solo. No que refere ao nível de tratamento pré-recarga é definido em função da qualidade exigida para a sua utilização. Assim, de acordo com Marecos do Monte e Albuquerque (2010) a recarga de aquíferos com ART pode processar-se de três modos:

- Recarga direta no aquífero, cujos primeiros projetos foram executados no Arizona, nos EUA, na última década do século XX: o efluente é introduzido diretamente abaixo do nível freático, em aquíferos confinados ou livres (Figura 3.3). Os furos de recarga direta podem ser utilizados não só para a recarga, mas também para a extração da água armazenada no aquífero. A recarga direta de aquíferos pode ser uma prática vantajosa em zonas de elevada inclinação do terreno ou onde a disponibilidade de área e o seu custo inviabilizam economicamente a utilização de um sistema de infiltração no solo. Trata-se de um método mais adequado quando se pretende uma regularização rápida do nível freático ou uma ação rápida para a proteção de aquíferos contra a intrusão salina. Entre as principais desvantagens destacam-se os custos associados a gastos de energia, processos para afinação do efluente (destinados a prevenir o risco de alteração da qualidade da água do meio recetor), estruturas para armazenamento ou compensação, especialmente úteis em situações de escassez ou de extração excessiva;
- Recarga indireta pressupondo a utilização de um sistema de infiltração no solo, como bacias de infiltração/recarga indireta por infiltração: o efluente, após passar por uma camada de material poroso, é introduzido no solo, normalmente, na zona não saturada. As estruturas mais utilizadas são as bacias de infiltração (Figura 3.3), naturais ou construídas, com ou sem vegetação, de fluxo vertical, horizontal ou subsuperficial. As

camadas filtrantes podem ser constituídas por material natural, do próprio solo ou de empréstimo (exemplo: areia ou areão), ou produzido industrialmente (exemplo: argila calcinada expandida), compactadas de acordo com as velocidades de infiltração desejadas. A recarga indireta por infiltração é um método interessante para a gestão de volumes extraídos em zonas de sobre-exploração do recurso, além de funcionar como processo de tratamento. As principais desvantagens deste método residem na necessidade de remoção de lamas ou de substituição da camada filtrante e o controlo do desenvolvimento excessivo de vegetação.

- Recarga indireta por furos de injeção no solo, na zona não saturada acima do nível freático, praticada desde os anos 60: exige a existência de uma zona não saturada acima do nível freático e é uma solução vantajosa em áreas urbanas onde a pouca disponibilidade de terreno, associado ao seu elevado custo, são fatores limitantes para a implantação de zonas de infiltração ou tratamento. Apresenta as vantagens acrescidas da afinação do efluente na zona não saturada e de poderem ser utilizados vários pontos de injeção, o que, comparativamente com a solução centralizada de infiltração no solo, pode resultar na minimização de custos.

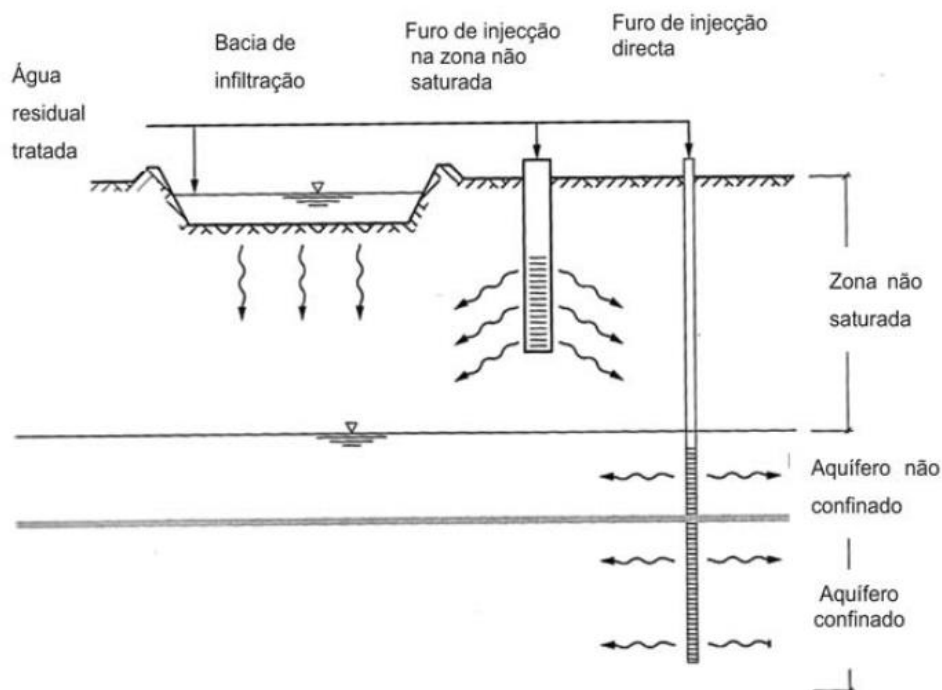


Figura 3.3: Métodos de recarga artificial de aquíferos (adaptada de Marecos do Monte e Albuquerque, 2010)

Nestes termos, os projetos de RAQ têm que ser criteriosamente avaliados diversos aspetos técnicos, nomeadamente os associados à hidrologia das águas subterrâneas, a procura para

utilização e respetivos requisitos de qualidade, entre os quais assumem elevada importância os aspetos relacionados com a proteção da saúde pública.

No que respeita à qualidade exigida ao efluente, deve ser máxima no caso de recarga direta, uma vez que o risco de contaminação da água subterrânea é elevado. No caso de recarga indireta, é necessário avaliar o grau de remoção de poluentes que deve ser aplicado ao efluente, tendo em atenção que existem compostos que são removidos com dificuldade em meio poroso (e.g., nitratos, alguns metais pesados e algumas espécies de vírus e bactérias). A constituição do meio poroso (solo natural ou leito filtrante), o nível freático e a profundidade das camadas acima do nível freático, são fatores importantes para a avaliação da redução de poluentes proporcionada pela infiltração. A localização de pontos de recarga deve estar afastada dos pontos de extração de água, não só para garantir uma adequada mistura do efluente tratado no aquífero e uma regularização da qualidade da água, como para minimizar a eventual rejeição da utilização da água pelo público.

Os fatores com maior peso na utilização desta tipologia de reutilização ou a seleção de um dos três métodos de recarga são as características hidrogeológicas do aquífero e a disponibilidade de terreno (Tabela 3.6).

Tabela 3.6: Condições de utilização dos diferentes métodos de recarga (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010)

Parâmetro	Recarga direta	Recarga indireta com infiltração	Recarga indireta por furos de injeção
Tipo de aquífero	Confinado e livre	Livre	Livre
Ponto de injeção	Zona saturada	Zona não saturada	Zona não saturada
Tratamento a montante	Secundário, terciário e de afinação	Secundário	Secundário ¹⁾
Taxa de aplicação	2.000 - 6.000 m ³ /furo.d	1.000 - 20.000 m ³ /ha.d	1.000 - 3.000 m ³ /furo.d
Disponibilidade de terreno	Baixa	Elevada	Baixa
Tempo de vida médio (anos)	25 - 50	>100	5 - 20
Manutenção	Desinfecção e rebaixamento de nível	Remoção de lamas e de vegetação morta	Limpeza e desinfecção

¹⁾ Pode ser necessário tratamento adicional se as características da zona não saturada não garantirem a afinação do efluente

▪ Tratamento de águas residuais no solo por infiltração rápida: bacias de infiltração

A infiltração rápida e a lagunagem são os processos de tratamento natural com mais interesse para efeitos de reutilização da água, não só por permitirem o tratamento de caudais viáveis para posterior reutilização, como também por possibilitarem a produção de água de boa

qualidade química e microbiológica, compatível com diversas aplicações de reutilização, incluindo a rega sem restrições e a recarga de aquíferos.

O processo de tratamento de águas residuais por infiltração rápida (Figura 3.4) consiste na infiltração através do solo de águas residuais, submetidas pelo menos a tratamento preliminar, aplicadas a uma carga hidráulica significativamente mais elevada do que no caso da infiltração lenta. A infiltração rápida pode efetuar-se por furos de injeção direta (neste caso, a água infiltrada atinge rapidamente as águas subterrâneas) ou em bacias de infiltração (são grandes bacias praticadas no terreno, periodicamente inundadas com as águas residuais, que assim se infiltram no solo). Tem sempre que haver pelo menos duas bacias, uma das quais se mantém em repouso, enquanto a outra efetua o seu ciclo de infiltração. Durante o repouso, dá-se a secagem das lamas retidas no fundo da bacia.

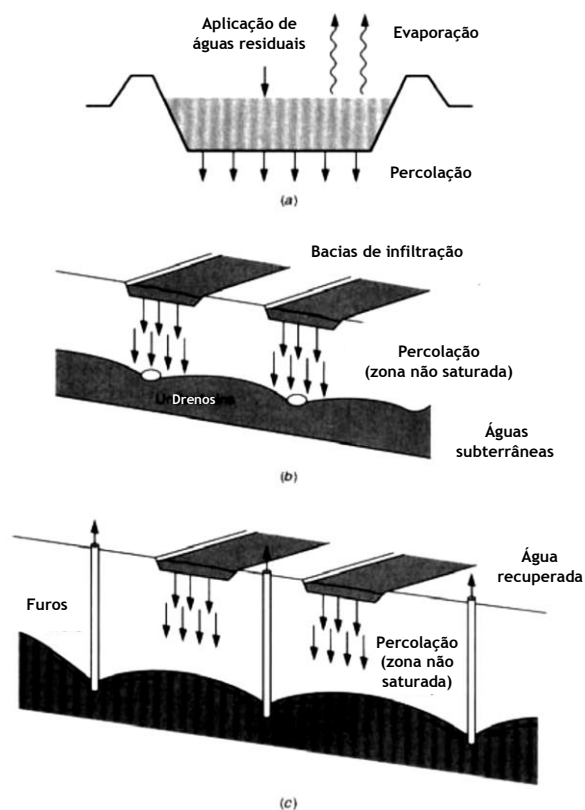


Figura 3.4: Infiltração rápida (adaptada de Marecos do Monte e Albuquerque, 2010)

A água tratada no solo pode ser recuperada para posterior reutilização através de um sistema de drenagem constituído por tubagem perfurada ou por meio de furos de captação. A infiltração rápida em bacias de infiltração consiste no chamado SAT, processo que também constitui um método de recarga dos aquíferos, mas que não requer um tratamento das águas residuais tão completo antes da infiltração, antes constituindo um processo de tratamento natural, que chega mesmo à desinfecção (Asano *et al.*, 2007).

O SAT tem demonstrado ser uma alternativa técnica e economicamente viável para a afinação de efluentes secundários previamente à sua inclusão em aquíferos, como demonstram os estudos de Pescod (1992), Grunheid *et al.* (2005), Bdour *et al.* (2009) e Essandoh *et al.* (2011).

A carga residual de efluentes destinados à infiltração para recarga de aquíferos pode incluir matéria orgânica de difícil biodegradabilidade (*e.g.* hidrocarbonetos e pesticidas), formas de azoto (amónio, nitrito e nitrato) e de fósforo (ortofosfatos e polifosfatos), metais pesados (*e.g.* cádmio, chumbo, cromo, cobre, níquel e zinco) e patogénicos (bactérias e vírus). A maioria destes poluentes é removida nos primeiros 10 cm de solo, quer através de mecanismos físicos (*e.g.* sedimentação nas partículas do solo ou filtração entre partículas de solo), físico-químicos (*e.g.* adsorção, troca iónica, e complexação/precipitação) e biológicos (*e.g.* remoção carbonada (aeróbia ou anaeróbia), nitrificação e desnitrificação) (Abrantes, 2013).

Enquanto a degradação biológica de compostos orgânicos e a nitrificação-desnitrificação ocorrem tanto na zona não-saturada como na zona saturada do solo, a remoção de microrganismos é muito mais eficiente na camada não saturada. Se o objetivo do tratamento no solo incluir a desinfecção da água, deve procurar-se solo com textura uniforme e com profundidade não-saturada superior a 3 metros (Reed *et al.*, 1995 *in* Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

O bom desempenho do processo de tratamento de águas residuais em bacias de infiltração depende essencialmente da permeabilidade do solo, a qual por sua vez depende da natureza desse solo (estrutura e textura) e da carga hidráulica aplicada (Tchobanoglous *et al.*, 2003). O solo deve ser grosseiro, de modo que proporcione elevada taxa de infiltração, mas não tão grosseiro que não assegure a filtração das águas residuais.

Solos de elevada permeabilidade permitem um rápido transporte de poluentes, que poderão atingir as reservas de água subterrânea e torná-las impróprias para a maioria dos usos. Solos pouco reativos não permitem a retenção ou alteração de poluentes podendo estes causar impactos negativos nos aquíferos, inclusive em aquíferos localizados a profundidades ou distâncias elevadas (é o que se chama de *poluição difusa*). Solos com elevados teores de argila e silte, apesar de poderem ser muito reativos e permitir uma boa eficiência de remoção de poluentes, podem apresentar permeabilidades baixas e não permitir velocidades adequadas à infiltração de líquidos. Por outro lado, solos com teores moderados de argila podem permitir uma boa remoção de poluentes (Abrantes, 2013).

Em solos argilosos e siltosos onde o tamanho das partículas é menor, estas têm uma maior superfície específica por unidade de volume de solo do que em solos de maior granulometria, o que favorece mais as reações físicas, químicas e biológicas responsáveis pela remoção de poluentes. Em solos argilosos, onde a percolação da água é bastante lenta, o líquido não entra

em contacto com todo o volume de solo, ou seja, a área de superfície específica a ser utilizada para tratamento é menor, levando a uma menor remoção de poluentes. Em solos onde as dimensões das partículas são maiores como os arenosos, a percolação é demasiado rápida, não havendo o adequado contacto entre poluentes e partículas para a sua remoção (Abrantes, 2003).

Deste modo, solos com permeabilidade da ordem de 25 mm/h são apropriados para infiltração controlada de águas residuais tratadas (Pedrero, 2010). A taxa de infiltração em bacias de infiltração pode variar entre 1 a 4 Mm³/ha.ano (Bower, 1991; Marecos do Monte e Albuquerque, 2010) o que corresponde a velocidades de infiltração de 0,1 e 2 m/d durante o ciclo de carga.

A reutilização de ART provenientes de estações de tratamento para a infiltração através do solo, beneficiando das suas propriedades depuradoras da qualidade da água, tem vindo a tornar-se uma fonte e uma forma de RAQ a considerar (Diamantino, 2009). Os estudos nesta área têm vindo a aumentar nas últimas décadas, especialmente nos EUA, incidindo sobre os processos biogeoquímicos, hidráulicos e operacionais envolvidos na recarga de águas residuais e a sua recuperação para abastecimento, após beneficiar do tratamento natural pela passagem pelo solo (SAT) (Bouwer, 2002).

A título de exemplo, apresenta-se na Tabela 3.7. a qualidade da água recolhida após tratamento no solo por infiltração rápida de efluente secundário, em Phoenix (Arizona, EUA).

Tabela 3.7: Características de qualidade de águas residuais tratadas por infiltração rápida no solo (Bower, 1993 *in* Marecos do Monte e Albuquerque, 2010)

Parâmetro	Efluente secundário (mg/L)	Efluente da infiltração rápida (mg/L)
SDT	750	790
SS	11	1
Azoto amoniacal	16	0,1
Nitratos	0,5	5,3
Azoto orgânico	1,5	0,1
Fosfatos	5,5	0,4
Fluoretos	1,2	0,7
Boro	0,6	0,6
CBO	12	0
COT	12	1,9
Zinco	0,19	0,03
Cobre	0,12	0,016
Cádmio	0,008	0,007
Chumbo	0,082	0,066
Coliformes fecais (NMP/100 mL)	3,5x10 ³	0,3
Vírus (NMP/100 L)	2118	0

- **Critérios e requisitos de qualidade de águas residuais tratadas reutilizadas na recarga artificial de aquíferos**

As águas residuais a introduzir no solo devem ser tratadas de modo que não poluam nem contaminem as águas subterrâneas, não reduzam a capacidade de infiltração do solo, nem solubilizem excessivamente o solo ou alterem as suas características. As características qualitativas das ART relevantes para estes objetivos são a carga microbiológica, sólidos dissolvidos totais, fosfatos e outros constituintes suscetíveis de precipitar durante a passagem pelo solo, elementos tóxicos, como metais pesados, nutrientes, compostos orgânicos vestigiais.

Os requisitos de qualidade das ART destinadas à RAQ são diferentes, de acordo com as seguintes características (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010):

- *O uso da água do aquífero - consumo humano, indústria, rega, proteção do ambiente através de barreira hidráulica - implica ou não aproveitamento das águas do aquífero como origem de água para potabilização;*
- *o método de recarga - injeção direta no aquífero ou recarga indireta, em bacias de infiltração ou similares, o qual depende fortemente das características hidrogeológicas locais e da procura de recursos hídricos.*

Quanto aos requisitos de qualidade das ART utilizadas na RAQ, no contexto do aquífero, deve observar-se o seguinte:

- *Utilização do aquífero: para extração de água destinada a consumo humano (o que determina que a proteção da saúde pública seja o objetivo primordial) ou para utilizações não potáveis (o que atenua os requisitos relativos à proteção da saúde pública).*
- *características hidrogeológicas do aquífero: é fundamental conhecer as suas fronteiras e se é utilizado ou há possibilidade de contacto com aquíferos usados para água para abastecimento público, situação em que a abordagem deve ser conservativa, na perspetiva da salvaguarda da saúde pública.*
- *possibilidade de tratamento das águas residuais pela sua percolação através da camada não saturada do solo.*

▪ **Aplicações da recarga artificial de aquíferos no Mundo**

Em países como Alemanha, Áustria, Dinamarca, Espanha, Finlândia, Holanda, Hungria e Suécia existem exemplos de projetos de recarga artificial de aquíferos. Estes países têm normalmente índices elevados de utilização de águas subterrâneas para abastecimento pelo que o contributo da recarga artificial tem um papel muito importante. Nos EUA, os objetivos destes sistemas

estão mais associados ao abastecimento industrial e agrícola do que ao abastecimento público. As exigências ambientais na legislação deste país são muito rigorosas, em termos de qualidade da água destinada à RAQ.

Em países como Israel, Kuwait, Líbano e Egito, a RAQ tem o objetivo de servir de apoio ao abastecimento urbano (Díaz *et al.*, 2000). Israel tem sofrido durante anos de escassez de água. O deficit acumulado dos recursos de água renováveis atinge cerca de 2 mil milhões de m³, sendo esta quantidade igual ao consumo anual. A causa deste problema, tanto se deve a causas naturais (*e.g.* períodos de secas), como antropogénicas, designadamente o aumento populacional que levou o aumento das necessidades de água para abastecimento doméstico (MFA, 2007). Neste país, os três principais objetivos da RAQ são a reposição dos níveis piezométricos, o armazenamento sazonal e por períodos longos e a reutilização de efluentes tratados. A recarga artificial com o objetivo de armazenamento subterrâneo é realizada por furos ou bacias de infiltração.

No que refere à recarga artificial de efluentes tratados, um bom exemplo é o Complexo de Shafdan, descrito em Diamantino (2009). Trata-se do mais importante sistema de RAQ de Israel e provavelmente do Mundo (Bensabat, 2006). Também é designado pelo Projeto de reutilização de águas residuais de Dan Region (*Dan Region Wastewater Reclamation Project*) que possibilita a recolha, tratamento, recarga e reutilização de efluentes (NRC, 1994; Shevah, 1982). Os efluentes provenientes da cidade de Tel-Aviv (com 1,3 milhões de habitantes), são transportados para uma ETAR com tratamento secundário, sendo posteriormente injetados num aquífero arenoso costeiro, por intermédio de bacias de infiltração. A água é depois recuperada através de furos colocados em torno das bacias de infiltração, e transportada para os pontos de aplicação. A localização destes furos está condicionada por uma distância necessária para um tempo de residência suficiente (cerca de 200 dias) (Bensabat, 2006).

A Figura 3.5 mostra um esquema do processo de recarga artificial, as bacias de infiltração e os furos de recuperação da água infiltrada.

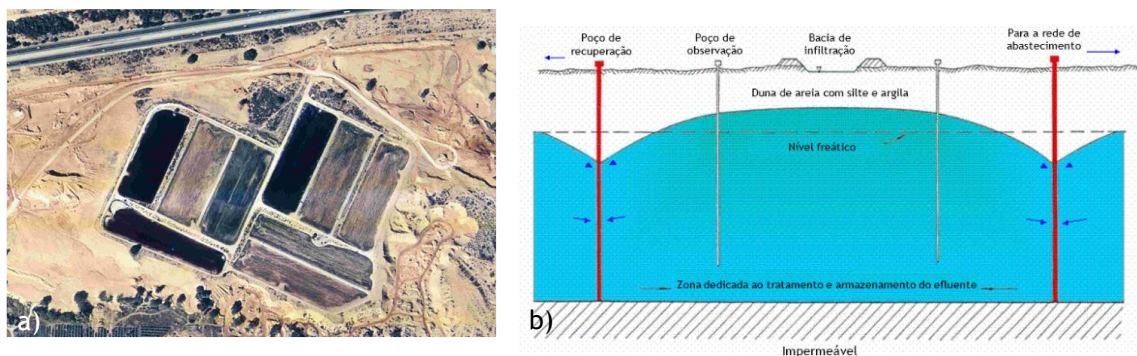


Figura 3.5: a) Fotografia aérea do Complexo de recarga artificial de Shafdan (Israel); b) Ilustração esquemática do processo de infiltração (adaptada de Bensabat, 2006)

Existem dois sistemas de recarga: o primeiro composto por quatro bacias (área de 24 ha) e o segundo por três bacias (área de 18 ha). O enchimento é feito de forma alternada, mantendo taxas de infiltração elevadas e permitindo o tratamento dos efluentes durante a sua percolação pelo solo (NRC, 1994). Durante os 25 anos de operação, este sistema permitiu a infiltração de 1 500 hm³ de efluentes tratados no aquífero, através de 0,9 km² de área total, valor que é equivalente à recarga natural contínua do aquífero na área das bacias durante 600 anos (Bensabat, 2006). Cerca de 275 hm³ de ART são utilizadas para a irrigação, cerca de 65% do volume de água produzida (ISCID, 2007; Shevah, 2000). Estima-se que, no ano 2020, cerca de 600 hm³ do volume total de água fornecida para a agricultura seja proveniente de ART e recicladas (Shevah, 2000).

Os casos de estudos que se apresentam na Tabela 3.8, desenvolvidos no projeto RECLAIMWATER¹⁷, pretendem mostrar, em termos comparativos, várias tecnologias de recuperação da qualidade da água e várias metodologias de recarga artificial de aquíferos, desde as bacias de infiltração à injeção direta no aquífero.

¹⁷ O Projeto RECLAIMWATER “*Water reclamation technologies for safe artificial groundwater recharge*”, foi um *Specific Targeted Research Project* financiado pela CE sob o tema prioritário “*Global Change and Ecosystems*” do 6º Programa-Quadro da UE. O resultado do projeto pretendeu contribuir para a definição das melhores tecnologias disponíveis para a recuperação da água de efluentes residuais e para a aplicação da reutilização da água numa utilização lógica dos componentes técnicos, analíticos e operacionais (Diamantino, 2009).

Tabela 3.8: Descrição sumária de alguns casos de estudo abordados no projeto internacional RECLAIMWATER (adaptada de Diamantino, 2009)

Localização e capacidade	Descrição do esquema
Gaobeidian Beijing, China Capacidade: 650m ³ /dia	Efluentes com tratamento terciário são utilizados para a RAQ. Inicialmente é feita a passagem através de um filtro de areia, com capacidade superior a 500 m ³ /dia. Depois é feita a extração desta água e a sua injeção através de furos de infiltração. Adicionalmente, a recarga pode efetuar-se através de uma bacia de espalhamento, com capacidade para 100-150 m ³ /dia.
Mezquital Valley México Capacidade: 2,2 milhões m ³ /dia Infiltração anual: 630 milhões m ³ /ano	Águas residuais misturadas com águas de escorrência e águas pluviais são descarregadas numa zona de irrigação, com uma área superior a 76 000 ha. Cerca de 40% da água é infiltrada no aquífero. A sua recuperação é feita via furos e nascentes (em operação estão 206 sistemas de furos, 31 nascentes e 63 poços). Após cloragem a água é distribuída para abastecimento humano e industrial, irrigação e outros usos.
Nardò Região de Salento, Bari, Itália Capacidade: 12000 m ³ /dia	Efluentes municipais com tratamento secundário são transportados via um canal aberto para injeção no aquífero através de um <i>sinkhole</i> . A recarga do aquífero funciona como barreira à intrusão salina. A origem de água é também utilizada como água para abastecimento.
Sabadell 30 Km de Barcelona, Espanha Capacidade: 25000 m ³ /dia	Águas residuais com tratamento secundário são infiltradas num leito de um rio. A recuperação da água é realizada via uma mina localizada sob o rio; depois é sujeita a desinfecção (UV) e distribuída para irrigação em parques recreativos.
Shafdan Negev, Israel	Águas residuais com tratamento secundário provenientes da região de Tel-Aviv são recarregadas num aquífero através de um sistema de “soil aquifer treatment”, com um tempo de retenção de 6-12 meses. Posteriormente a água é extraída e utilizada para irrigação agrícola (cerca de 216 milhões m ³ /ano)
Torrele (Wulpen) Bélgica Capacidade: 8640 m ³ /dia Infiltração atual: 2,5 milhões de m ³ /ano	Efluentes municipais com tratamento terciário são descarregados numa bacia de infiltração (área 18 000 m ²), com uma taxa média de infiltração de 285 m ³ /hora, através de dunas numa zona costeira, com o objetivo de prevenção da intrusão salina e de RAQ utilizado para a produção de água para abastecimento. As águas reutilizadas são recapturadas, após um tempo de residência mínimo no aquífero, de 40 dias e seguidamente sujeitas a um tratamento de aeração e filtração com areia.

- **Legislação comunitária e nacional com incidência na reutilização de águas residuais tratadas**

Ao nível das normas comunitárias, dirigidas especificamente aos Estados-Membros, o princípio da reutilização da água está afirmado de uma forma muito clara no artigo 12º da Diretiva n.º91/271/CEE, referindo que os Estados membros devem reutilizar as ART sempre que

apropriado¹⁸. Uma peça legislativa fundamental na política da água na UE é a Diretiva n.º2000/60/CE¹⁹ que estipula diversos objetivos para a proteção das águas, quer em termos de quantidade como de qualidade, e para a promoção de uma utilização sustentável da água.

Para além destas duas diretivas da UE, as quais contêm o princípio da reutilização da água, as diretivas relativas aos usos da água, cujos requisitos têm de ser observados quando a água é reutilizada para esses usos (águas balneares, água para consumo humano, águas piscícolas, entre outras) e à proteção do ambiente (das águas superficiais e subterrâneas, do solo, dos habitats) podem ser relevantes para a reutilização. Por outro lado, as Diretivas n.º85/337/CEE e n.º97/11/CEE relativas à avaliação de impactes ambientais, a Diretiva n.º2004/35/CE relativa à responsabilidade ambiental, que estabelece uma estrutura de prevenção e reparação de danos ambientais (sobre a água, o solo e a biodiversidade), poderão ter incidências menos diretas sobre sistemas de reutilização de águas residuais (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

No contexto nacional, os principais suportes legislativos da política nacional da água são o Plano Nacional da Água (PNA), publicado pelo Decreto-Lei n.º112/2002 de 17 de Abril, a Lei n.º58/2005 de 29 de Dezembro, designada Lei da Água e que transpõe a DQA, o Decreto-Lei n.º226-A/2007 de 31 de Maio, o qual estabelece o regime da utilização dos recursos hídricos e a Lei n.º54/2005 de 15 de Novembro, considerada a lei da Titularidade dos Recursos Hídricos. De acordo com estes diplomas, os recursos hídricos nacionais devem ser geridos no âmbito das bacias hidrográficas, devendo ser utilizados de forma sustentável, assegurando o bom estado ecológico das águas e a promoção da melhoria da sua qualidade, princípio que implicitamente estimula a reutilização da água.

A reutilização das águas, não sendo imposta como obrigatória, é uma prática a incentivar e a seguir sempre que possível e adequado, não só em diplomas que definem políticas públicas²⁰, mas também em diplomas que diretamente disciplinam as atividades dos agentes económicos, nomeadamente o Decreto-Lei n.º152/97 de 19 de Junho (tratamento das águas residuais urbanas), Decretos-Lei n.º226-A/2007²¹ de 31 de Maio (regime da utilização dos recursos hídricos). Estes diplomas *preconizam a reutilização como alternativa à descarga no meio*

¹⁸ A expressão “sempre que apropriado” pode ser entendida como preconizando a reutilização de águas residuais tratadas pela forma que cada Estado-membro entender, desde que tal não seja proibido por qualquer outra legislação comunitária, não comprometa a implementação de compromissos internacionais e não ponha em causa a prossecução dos objetivos da política ambiental da União Europeia (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010).

¹⁹ Diretiva n.º2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Outubro (transposta para a ordem jurídica nacional pela Lei n.º58/2005 de 29 de Dezembro e pelo Decreto-Lei n.º77/2006 de 30 de Março).

²⁰ Nomeadamente o Programa de Acompanhamento e Mitigação dos Efeitos da Seca 2005, aprovado pela Resolução de Conselho de Ministros n.º83/2005 de 19 de Abril; o Programa Nacional para o Uso Eficiente da Água (PNUEA), aprovado pela Resolução do Conselho de Ministros n.º113/2005 de 30 de Junho; o Plano Estratégico para o Abastecimento de Água e Saneamento de Águas Residuais (PEAASAR II), aprovado pelo Despacho n.º2339/2007 (2ªsérie) de 28 de Dezembro de 2006.

²¹ Este diploma estabelece ainda que a captação de águas públicas, quando destinada, nomeadamente, a rega de jardins, espaços públicos e campos de golfe, será, sempre que possível, utilizada como complemento de outras origens de água, designadamente o aproveitamento de águas residuais urbanas.

hídrico por parte dos sistemas de recolha e tratamento de águas residuais, sempre que possível e adequado (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). Não existe no ordenamento jurídico português um regime especificamente dedicado à atividade da reutilização das águas residuais, mas apenas normas incluídas nos regimes gerais relativos aos recursos hídricos que regulam aspetos pontuais da reutilização (designadamente no que refere ao procedimento de licenciamento ou aos parâmetros de qualidade). Na Tabela 3.9 apresenta-se a legislação comunitária e nacional com incidência na RAQ com ART.

Tabela 3.9: Legislação comunitária e nacional com incidência na recarga artificial de aquíferos com águas residuais tratadas (adaptada de Marecos do Monte e Albuquerque, 2010)

Aplicação da Reutilização	RAQ
Incidências na reutilização	Proteção da saúde pública se o aquífero for usado como origem de água
Legislação comunitária	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Diretiva n.º2000/60/CE, do Parlamento e do Conselho, de 23 de Outubro</i>: estabelece um quadro de ação comunitária no domínio da política da água (Diretiva Quadro da Água, DQA); - <i>Diretiva n.º91/676/CEE, do Conselho, de 12 de Dezembro</i>: vulgarmente referida como Diretiva Nitratos, relativa à proteção das águas contra a poluição causada por nitratos de origem agrícola, transposta para a ordem jurídica interna através do Decreto-Lei n.º235/97, de 3 de Setembro, na redação dada pelo Decreto-Lei n.º68/99, de 11 de Março; - <i>Diretiva n.º2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro</i>: proteção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração.
Legislação nacional	<ul style="list-style-type: none"> - <i>Lei n.º58/2005, de 29 de Dezembro</i> (Lei da Água): transpõe para o ordenamento jurídico nacional a Diretiva n.º2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro (Diretiva Quadro da Água); - <i>Decreto-Lei n.º77/2006, de 30 de Março</i>: complementa a transposição da DQA, em desenvolvimento do regime fixado na Lei da Água; - <i>Decreto-Lei n.º226-A/2007, de 31 de Maio</i>: estabelece o novo regime da utilização dos recursos hídricos, nos termos da Lei n.º58/2005, de 29 de Dezembro, e revogou o Decreto-Lei n.º46/94, de 22 de Fevereiro; - <i>Decreto-Lei n.º235/97, de 3 de Setembro</i>, alterado pelo <i>Decreto-Lei n.º68/99, de 11 de Março</i>: poluição das águas por nitratos de origem agrícola; - <i>Decreto-Lei n.º208/2008, de 28 de Outubro</i>: estabelece o regime de proteção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração, transpondo para a ordem jurídica interna a Diretiva n.º2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro, dando também cumprimento ao disposto no artigo 47.º e no n.º3 do artigo 102.º da Lei da Água, no respeitante à avaliação do estado químico da água subterrânea.

A RAQ, na medida em que constitui uma utilização do domínio hídrico, encontra-se sujeita a um regime de licenciamento, conforme estabelecido na Lei da Água (artigos 60.º e 62.º) e no Decreto-Lei n.º226-A/2007 (artigo 58.º e seguintes), o qual será aplicável independentemente de se utilizarem ART. A Portaria n.º1450/2007, de 12 de Novembro, fixa as regras para a instrução dos pedidos de utilização dos recursos hídricos, complementando a aplicabilidade do Decreto-Lei n.º226-A/2007.

Se a reutilização for suscetível de afetar as características de águas subterrâneas ou superficiais, como é por exemplo o caso da RAQ, as águas residuais devem ter um nível de tratamento que garanta o respeito dos padrões de qualidade estabelecidos para tais águas em função dos usos a que estão destinadas. Assim, o Decreto-Lei n.º236/98, de 1 de Agosto, constitui uma referência legal importante nos Sistemas de Reutilização de Águas Residuais Tratadas (SRART), pois estipula os padrões de qualidade da água para diversas finalidades: águas doces superficiais e águas subterrâneas destinadas à produção de água para consumo humano, águas doces superficiais para fins piscícolas, águas balneares e águas de rega.

O Decreto-Lei n.º69/2000, de 3 de Maio, parcialmente alterado pelo Decreto-Lei n.º197/2005, de 8 de Novembro e pelo Decreto-Lei n.º151-B/2013, de 31 de Outubro, estabelece o regime jurídico da avaliação de impacto ambiental, que exige que os projetos, públicos ou privados, suscetíveis de produzirem efeitos negativos no ambiente, sejam sujeitos a uma avaliação de impacto ambiental (AIA) previamente à respetiva autorização ou licenciamento, como é o caso dos projetos de reutilização. Algumas utilizações de ART implicam riscos ambientais, sendo aplicável o Decreto-Lei n.º147/2008, de 29 de Julho, que estabelece o regime jurídico da responsabilidade por danos ambientais.

3.2. Mecanismos de transporte de poluentes no solo

O rendimento de sistemas de filtração pode ser influenciado pelas condições de escoamento hidráulico e pelos mecanismos associados ao transporte de compostos (Silva, 2013). De facto, o movimento das partículas num meio poroso, quer do líquido, quer de compostos presentes em solução é determinado pela ação conjunta de mecanismos como o transporte de massa por advecção, dispersão ou difusão, a sorção (adsorção, absorção, permuta iónica, complexação/precipitação química e biosorção) e alterações químicas e bioquímicas (e.g. biodegradação).

No entanto, esta mobilidade pode ser afetada pelas características intrínsecas do meio de enchimento (e.g. tipo de material, porosidade e superfície específica), pela quantidade, tipo e forma de crescimento de biomassa, pelas condições de funcionamento do filtro (e.g. velocidade de escoamento e carga orgânica aplicada) bem como pelas suas características físicas (e.g. geometria, relação comprimento/largura ou altura/diâmetro, direção do escoamento e sistema de ventilação) como referido em Albuquerque (2003).

O escoamento em sistemas de tratamento por filtração é considerado, comumente, próximo do ideal *fluxo pistão* (Arceivala, 1981; Metcalf & Eddy, 1991; Crites e Tchobanoglous, 1998). Contudo, em Hidráulica, o regime de escoamento é classificado como *laminar*, *transitório* ou *turbulento*, de acordo com limites definidos para o número de Reynolds (Re), assumindo-se, em meios porosos, como essencialmente *laminar* (Lencastre, 1996; Bear e Verruijt, 1998; Quintela, 2000). Albuquerque (2003) menciona que, a referência ao escoamento próximo do ideal *fluxo pistão* poderá ser entendida, como a presença do regime *laminar*.

Nos meios com escoamento ideal em *fluxo pistão*, é assumido que cada elemento de volume abandona o meio nas mesmas condições que entrou (i.e. cada elemento está exposto à mistura reacional durante o mesmo período de tempo), de forma uniforme e sem se verificar mistura. Este tipo de escoamento assume que o perfil de velocidades é uniforme, ou seja, a velocidade é independente da posição radial, pressupondo, ainda, que não existe gradiente na direção radial e ausência de dispersão na direção axial (i.e. o transporte é basicamente advectivo) (Levenspiel, 1986; Santamaria *et al.*, 1999; Lemos *et al.*, 2002).

O escoamento em filtros biológicos é, regra geral, refratário à análise teórica, muito por ação dos fatores que afetam a mobilidade das partículas, bem como devido ao aparecimento de *zonas pouco irrigadas* (*pouco ativas*), *zonas de volume morto*, de *curto-circuito hidráulico* e de *recirculações internas*, que podem ter influência na remoção de compostos. Nesta condições, o perfil de velocidades deixa de ser uniforme, permitindo os ensaios com traçadores avaliar a presença destas interferências (Albuquerque, 2003).

Os meios com escoamento não ideal, como é o caso dos filtros biológicos, apresentam características intermédias entre os ideais de *mistura completa* e de *fluxo pistão* e são, denominados de meios de *fluxo intermédio*, *arbitrário* ou *disperso* (Arceivala, 1981; Metcalf & Eddy, 1991). Mano (1996), Martins (1998), Tay e Show (1998), Fonseca (2000) e Nabizadeh *et al.* (2000) verificaram que a utilização de um único ponto de distribuição do afluente pode contribuir para a colonização heterogénea de colunas ou filtros, com acumulação de maiores concentrações e compostos e de biomassa nas camadas próximas da alimentação.

Todavia, para Albuquerque (2003), o crescimento excessivo de biomassa e a acumulação de matéria sólida em suspensão, eventualmente associados à presença de bolhas de ar e de material de enchimento desfragmentado, podem, conduzir à formação de *zonas pouco irrigadas* (permeáveis, no entanto, à entrada de solutos), também designadas por *zonas pouco ativas*, e de *zonas de volume morto* (não permeáveis à entrada de solutos). Estas últimas são suscetíveis de provocar colmatção do leito e levar ao aumento da perda de carga do escoamento originando *curto-circuito hidráulico* e, conseqüentemente, diminuição da eficiência da remoção de compostos.

3.2.1. Transporte de massa por advecção

O escoamento num meio poroso pode ser descrito pela lei de Darcy, desde que o regime seja *laminar*, *i.e.* quando Re , definido pela Eq. (3.1), seja inferior a 1 (Appelo e Postma, 1993; Lencastre, 1996; Bear e Verruijt, 1998; Quintela, 2000).

$$Re = \frac{U d_p}{\nu} \quad (3.1)$$

sendo U a velocidade média aparente de escoamento, d_p o diâmetro da partícula de solo (m) e ν o coeficiente de viscosidade cinemática do fluido escoado (m^2/s) (que normalmente toma o valor de $1 \times 10^{-6} m^2/s$).

O transporte de elementos de volume, entre dois planos transversais, considerando o escoamento permanente e a concentração de soluto (C) constante em cada secção, é dado pela relação (Eq. 3.2) (Weber Jr. e DiGiano, 1996; Bear e Verruijt, 1998), a qual representa o *transporte de massa por advecção*, sendo x o vetor posição.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.2)$$

Assim, o transporte de massa por advecção é caracterizado por movimentos descritos pela velocidade intrínseca média das partículas do fluido, assumindo que todas se movem com a

mesma velocidade, não havendo, no caso do regime *laminar*, flutuações em torno do valor médio temporal (Albuquerque, 2003). Em colunas laboratoriais verticais, o escoamento dá-se, em geral, no plano xy, sendo comum utilizar-se uma *velocidade média aparente* (U) e uma *velocidade média intersticial* (v), na direção longitudinal.

3.2.2. Transporte de massa por difusão e dispersão

Considera-se no transporte advectivo que, os elementos do líquido se movem com a mesma velocidade, assumindo este um valor médio v . No entanto, na prática, tal não acontece uma vez que a velocidade de cada partícula pode diferir de v . As principais razões para esta ocorrência estão relacionadas com o transporte de massa por difusão, uma vez que, à escala microscópica, todo o transporte é afetado por gradientes de concentração, pela tortuosidade do meio e pela heterogeneidade dos poros, que produzem quebra da uniformidade da velocidade (Albuquerque, 2003).

Em colunas laboratoriais verticais a altura de líquido pode ser variável e, para determinadas condições de alimentação, pode ocorrer, dispersão dos solutos imediatamente antes do líquido entrar no solo. Esta ocorrência pode refletir-se nas camadas superiores do meio poroso, originando alguma dispersão da velocidade intrínseca em torno de v (Albuquerque, 2003).

Em escoamentos *laminares*, a dispersão ocorre, essencialmente, por ação de mecanismos de transporte difusivo e dispersivo mecânico (ou hidrodinâmico). Quando este último se torna relevante, o regime de escoamento pode afastar-se do *laminar*, tornando-se de transição. Esta situação pode ocorrer em zonas de um filtro ou coluna laboratorial próximas do ponto de alimentação (Levenspiel, 1986; Fogler, 1999). No entanto, o regime de escoamento, tendo em conta o comprimento total do meio poroso, é, considerado *laminar* (o regime *turbulento* não é característico deste tipo de estruturas).

O mecanismo de difusão molecular ocorre ao longo de um gradiente de concentração e pode ser explicado pela primeira *lei de Fick* (Appelo e Postma, 1993; Weber Jr. e DiGiano, 1996), que assume que a quantidade de soluto que atravessa uma secção, por unidade de tempo, é proporcional à diferença de concentração que se verifica na vizinhança dessa secção e inversamente proporcional à distância que as separa, podendo ser descrito pela expressão (Eq. 3.3) (Bear e Verruijt (1998)).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

sendo D o tensor de segunda ordem de dispersividade hidrodinâmica, que reflete o produto entre os coeficientes de dispersão e a amplitude da velocidade intrínseca média nas três direções do espaço.

A influência da velocidade no fenómeno dispersivo longitudinal pode também ser avaliada através do número de Peclet (Pe), que resulta do produto entre o número de Reynolds e o número de Schmidt (Santamaria *et al.*, 1999; Charbeneau, 2000).

3.2.3. Avaliação das características do transporte hidrodinâmico

3.2.3.1. Ensaios de traçagem

A utilização de traçadores é um dos métodos mais utilizados para a deteção e avaliação das condições de escoamento, bem como para perceber a forma de transporte de compostos através do solo, sempre que se recorra à infiltração de águas residuais tratadas (Huang *et al.*, 1995; Albuquerque (2003); Stagnitti *et al.*, 2006; Jelinkova *et al.*, 2010). Estes ensaios são de fácil determinação em laboratório.

Para avaliar as características do transporte advectivo, dispersivo ou reativo em colunas laboratoriais deve utilizar-se um traçador não reativo (e.g. Blue Dextran ou iodeto de potássio), uma vez que assim podem relacionar-se aquelas características com a extensão de *zonas de volume morto*, *zonas mal irrigadas*, *recirculações internas* e *curto-circuito hidráulico*. A injeção do traçador é realizada no topo da coluna (i.e. em cima do solo ou da lâmina líquida que o precede). A resposta pode ser detetada em diferentes pontos da coluna e à saída (base do enchimento). A interpretação dos resultados consiste na elaboração de curvas resposta de concentração de traçador no tempo ($C(t)$ vs t) (Santamaria *et al.*, 1999; Chazarenc *et al.*, 2003; Albuquerque e Bandeiras, 2007), que permitem determinar as funções de idade interna e de distribuição dos tempos de residência, também denominadas curvas DTR.

As moléculas do traçador seguem diferentes percursos ao longo da coluna e no tempo, em função das características do escoamento, das propriedades do solo e dos mecanismos que se vão desenvolvendo, o que lhes confere diferentes tempos de residência no interior da mesma. De facto, é a distribuição desses tempos que define a curva DTR e permite também identificar alguns mecanismos que provocam resistência ao escoamento (*zonas de volume morto*, *zonas mal irrigadas*, *recirculações internas* e *curto-circuito hidráulico*). As curvas $C(t)$ vs t associadas a ensaios de injeção direta de traçador (com volume e concentração conhecidos), não são mais do que funções densidade de probabilidades, com unidades de T^{-1} , definidas pelas frações dos elementos de volume à saída da coluna, com tempos de residência entre t e $t+dt$, designadas

por curvas $E(t)$ (Santamaria *et al.*, 1999). Estas curvas refletem o quociente entre a curva $C(t)$ e a sua área (Eq. 3.4).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (3.4)$$

A partir das curvas DTR podem calcular-se os momentos de distribuição, como o *tempo médio de residência* (t_m) e a *variância* (s^2). O t_m é o primeiro momento da curva $E(t)$, com unidades T, e representa o centróide da área definida pela curva, podendo ser estimado através da Eq. (3.5). A *variância* s^2 (unidades T^2) é o segundo momento da curva $E(t)$ e reflete a dispersão da distribuição, podendo ser estimada através da Eq. (3.6) (Santamaria *et al.*, 1999).

$$t_m = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (3.5)$$

$$s^2 = \int_0^{\infty} (t - t_m)^2 E(t) dt \quad (3.6)$$

A maior ou menor dispersão dos pontos numa curva resposta permite avaliar se o escoamento se aproxima ou se afasta do ideal fluxo pistão. No Anexo III.1 apresentam-se as expressões para o cálculo dos momentos.

Albuquerque (2003), refere que para mais facilmente se compararem os resultados de vários ensaios é apropriado estimar-se o *tempo médio de residência adimensional* $t_{(m,\theta)}$ (Eq. 3.7) sendo τ o *tempo de retenção hidráulico teórico* (dado pelo quociente entre o volume útil do meio poroso (V_u) e o caudal médio afluente) e a *variância adimensional* (s_{θ}^2) (Eq. 3.8).

$$t_{(m,\theta)} = \frac{t_m}{\tau} \quad (3.7)$$

$$s_{\theta}^2 = \frac{s^2}{t_m^2} \quad (3.8)$$

Se $t_{(m,\theta)}$ for superior a 1, significa que o centro de massa do impulso está atrasado relativamente ao esperado e, consequentemente, indica a retenção de traçador no sistema, quer por *recirculações internas*, quer por retenção no interior de *zonas pouco irrigadas* (Albuquerque e Bandeiras, 2005). Se $t_{(m,\theta)}$ for inferior a 1, significa que a maior parte do traçador saiu da coluna mais depressa do que teoricamente era esperado, indicando que a presença de *zonas de volume morto* é mais significativa, o que potencia a ocorrência de *curto-circuito hidráulico*.

A detecção e significância da presença de *zonas de volume morto*, *zonas mal irrigadas*, *recirculações internas* e *curto-circuito hidráulico* pode ser feita pela análise dos resultados obtidos pelas Eq. (3.4) a (3.8) e do cálculo da taxa de recuperação de traçador (que representa a razão entre a massa total de traçador detetada no efluente (M_s) e a massa inicialmente introduzida (M_0)), expressa pela Eq. (3.9).

$$M_s = \int_0^{\infty} Q C(t) dt \quad (3.9)$$

De acordo com Chazarenc *et al.* (2003), valores baixos de M_s/M_0 podem indicar a ocorrência de mecanismos de retenção no meio poroso, com a presença de *zonas mal irrigadas* e *recirculações internas* se, simultaneamente, se observarem longas caudas nas curvas $C(t)$ ou $E(t)$. A massa de traçador que entrou no sistema (M_0) pode ser estimada através do produto entre a sua concentração inicial e o volume de traçador injetado (V_i).

Para Silva (2013) se a extensão das *recirculações internas* e das *zonas pouco irrigadas* for elevada, a saída do traçador dá-se lentamente, sendo identificado nas curvas DTR através de uma cauda longa que demora muito tempo a atingir o zero. Assim, para minimizar este efeito, além da seleção de um traçador não reativo, o tempo de ensaio deve ter uma duração entre quatro a dez vezes o tempo de retenção hidráulico teórico (τ), para permitir a recolha da totalidade do traçador à saída das amostragens a intervalos de tempo regulares (*e.g.* cada 15 minutos) (Arceivala, 1981).

Quando a detecção da resposta é efetuada a meio da coluna, é normal recolher-se apenas entre 10 e 20% do traçador, sendo segundo Silva (2013) um valor suficiente para se ter uma ideia dos mecanismos dominantes no leito. Mano (1996), Martins (1998) e Fonseca (2000) obtiveram taxas de recuperação de traçador superiores a 90% em ensaios com tempos de execução triplos do valor de τ .

3.2.3.2. Uso de modelos matemáticos para estimar parâmetros caracterizadores da hidrodinâmica

A modelação numérica é uma ferramenta que possibilita uma estimativa de parâmetros caracterizadores do transporte hidrodinâmico, nomeadamente o grau de dispersão longitudinal (através do número de dispersão (N_d) ou do número de Peclet (P_e)) ou a percentagem de *zonas de volume morto* (Albuquerque *et al.*, 2004; Araújo *et al.*, 2008).

Na impossibilidade de se aplicar a modelação numérica, existem soluções analíticas de modelos como o modelo de *Advecção-Dispersão-Reação* (ADR) (van Genuchten e Alves, 1982; Chazarenc *et al.*, 2003; Albuquerque e Santana, 2004) ou o modelo de *N Tanques em Série com Volumes*

Iguais (NTS) (Chazarenc *et al.*, 2003; Albuquerque e Bandejas, 2007; Kadlec e Wallace, 2008), desenvolvidas para determinadas condições de fronteiras, que podem, com muito boa aproximação, determinar os referidos parâmetros. A estimativa de parâmetros característicos do transporte hidrodinâmico pode realizar-se usando técnicas como os métodos dos momentos ou não linear dos mínimos quadrados (Albuquerque e Bandejas, 2005).

O recurso a métodos não lineares dos mínimos quadrados tem-se mostrado mais fiável para a estimativa de parâmetros caracterizadores do regime de escoamento, especialmente quando as interferências são de natureza complexa, conforme demonstrado nos estudos de van Genuchten e Alves (1982), Chazarenc *et al.* (2003), Martinez e Wise (2003), Araújo *et al.* (2008) e Abrantes (2013).

Abrantes (2013), realizou ensaios de traçagem em coluna laboratorial com solo residual recolhido na Quinta de Gonçalo Martins, para avaliação da variação das características hidrodinâmicas do escoamento ao longo do tempo (para o arranque da instalação e após 8 meses de infiltração com ART), para velocidades de infiltração entre 2,34 e 6,11 cm/d. Os resultados mostram que a frente do impulso chegou adiantada em relação ao esperado, o que terá estado associada à coexistência de zonas pouco irrigadas, recirculações internas, zonas de volume morto e curto-circuito hidráulico, que causaram perturbação do escoamento e do transporte de traçador. A presença de zonas de volume morto foi mais significativa, e aumentou após a operação da coluna durante 8 meses, com repercussão no aumento do curto-circuito hidráulico. Este estudo permitiu concluir, do ponto de vista prático, que os primeiros 10 a 20 cm do solo residual estudado teriam de ser substituídos por períodos inferiores a 8 meses, a fim de evitar que o curto-circuito hidráulico levasse ao transporte de poluentes ao longo do solo, mais rapidamente do que seria esperado.

▪ Estimativa de parâmetros característicos através de ajustamento paramétrico

No ajustamento paramétrico de soluções analíticas conhecidas, a resultados experimentais, é comum utilizar-se as concentrações ($\psi_i = C_i/C_0$), o tempo ($\theta_i = t_i/\tau$) e as distâncias ($\zeta = z_i/L$) em valores adimensionais para mais facilmente se comparar resultados de vários ensaios à mesma escala (Rangaiah e Krishnaswamy, 1990; Santamaria *et al.*, 1999; Albuquerque, 2003). A curva de resposta normalizada obtida ($E(\theta)$), dada pela Eq. (3.10), é a função $E(t)$ expressa em unidades adimensionais, sendo θ o tempo de residência adimensional.

$$E(\theta) = t_m E(t) \quad (3.10)$$

As curvas resposta $E(\theta)$ de vários ensaios podem ser numericamente comparadas entre si e com as simuladas através de modelos como o ADR e o NTS. As curvas $E(t)$ e $E(\theta)$ constituem as curvas DTR na forma dimensional e adimensional, respetivamente.

- **Modelo de Advecção-Dispersão-Reação (ADR)**

Segundo Bear e Verruijt (1998) e Santamaria *et al.* (1999), a equação ADR (Eq. 3.11) traduz o transporte advectivo-dispersivo em meios porosos combinando os mecanismos de advecção, dispersão mecânica e difusão, considerando as reações de sorção e biodegradação.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.11)$$

onde R (adimensional) é o fator de retardamento associado aos mecanismos de sorção e biodegradação e D o coeficiente de dispersão. Quando o transporte reativo é desprezível, R toma o valor de 1. A contribuição do termo difusivo está incluída no termo que caracteriza a dispersão (D).

Em colunas laboratoriais de fluxo vertical, com meio poroso onde é válida a lei de Darcy, os efeitos do movimento do líquido na direção horizontal são desprezáveis em relação ao movimento vertical (Bedient *et al.*, 1999; Albuquerque, 2003) e o escoamento é considerado próximo do *fluxo pistão*.

Considerando as unidades adimensionais $\theta_i = t_i/\tau$ (que representa o tempo de retenção hidráulico, ou de residência) e $\zeta_i = z_i/L$ (que representa a direção na vertical), o modelo ADR (Eq. 3.11) transforma-se na expressão dada pela (Eq. 3.12):

$$R \frac{\partial C}{\partial \theta} = \left(\frac{D}{vL} \right) \frac{\partial^2 C}{\partial \zeta^2} - \frac{\partial C}{\partial \zeta} \quad (3.12)$$

onde D/vL é o número ou módulo de dispersão (N_d), que permite avaliar a extensão deste parâmetro e que é igual ao inverso do número de Peclet (P_e) (van Ganuchten, 1980; van Ganuchten e Alves, 1982; Kadlec e Wallace, 2008). Na Tabela 3.10 resume-se a relação de N_d com o grau de dispersão.

Tabela 3.10: Variação do N_d para diferentes graus de dispersão (Santamaria *et al.*, 1999)

Grau de dispersão	Valores típicos de N_d
Fluxo pistão ideal	0
Pequena dispersão	0,000 - 0,002
Média dispersão	0,002 - 0,025
Forte dispersão	0,025 - 0,200
Muito forte dispersão	> 0,200
Mistura completa	Aproxima a infinito

Existem várias soluções analíticas para a Eq. (3.12), de acordo com diferentes condições de fronteira, aplicáveis a ensaios em colunas laboratoriais, com introdução discreta de um volume conhecido de traçador, à entrada, e a avaliação da resposta à saída.

A solução analítica para escoamentos em meios porosos com média-grande dispersão é proposta por Santamaria *et al.* (1999) e dada pela Eq. (3.13). Sendo conhecida a distribuição de elementos de volume à saída, N_d pode ser estimado inicialmente através da Eq. (3.14), que relaciona os dois primeiros momentos da distribuição (Santamaria *et al.*, 1999) e o grau de dispersão associado ao parâmetro N_d é dado na Tabela 3.10.

$$E(\theta) = \frac{1}{2\sqrt{\pi \cdot N_d \cdot \theta}} \exp\left(-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta \cdot N_d}\right) \quad (3.13)$$

$$s_{\theta}^2 = \frac{s^2}{t_m^2} = 2N_d + 8N_d^2 \quad (3.14)$$

Se a curva de resposta a uma injeção discreta de traçador não for simétrica e apresentar um prolongamento em forma de cauda e com variância elevada, a dispersão é considerada importante (forte a muito forte), predominando o transporte dispersivo, com valores de N_d superiores a 0,002.

▪ Modelo com N Tanques em Série (NTS)

No modelo de N Tanques em Série (NTS) assume-se que o escoamento num troço de coluna pode aproximar-se ao obtido em N tanques de igual volume e igualmente agitados, colocados em série, desde que o Re não ultrapasse valores do regime laminar, admitindo que a distribuição de concentrações de soluto no n ésimo tanque é dada pela Eq. (3.15) (Santamaria *et al.*, 1999). A concentração de soluto em cada tanque, em cada instante, obtém-se através de balanços de massa realizados a cada unidade individualmente.

$$QC_1 = V_1 \frac{dC_1}{dt}, (QC_1 - QC_2) = V_2 \frac{dC_2}{dt}, \dots, (QC_{(N-1)} - QC_N) = V_N \frac{dC_N}{dt} \quad (3.15)$$

Em unidades adimensionais a solução é dada pela Eq. (3.16).

$$E(\theta) = \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{(N-1)} \exp(-N\theta) \quad (3.16)$$

No entanto, a solução analítica do modelo NTS que permite estimar o *volume morto* é apresentada em Santamaria *et al.* (1999) e Dabaliz (2002), e admite $\tau_i = V_i/Q$, as condições $C_{(N+1)} = 0$ e $t = 0$, e m como o quociente entre o volume ativo e o volume útil total do leito (*i.e.* o volume morto (V_m) é igual a $1-m$). Esta solução foi satisfatoriamente aplicada por Abrantes (2013) para ensaios similares. Integrando a Eq. (3.15) no tempo e incluindo a variável adimensional temporal θ , obtém-se a solução analítica do modelo NTS para estimativa de volume morto (NTS-VM) que é apresentada na Eq. (3.17).

$$E(\theta) = \frac{1}{m^N} \frac{N^N}{(N-1)!} \theta^{(N-1)} \exp\left(\frac{N\theta}{m}\right) \quad (3.17)$$

Para valores de N superiores a 4, a curva torna-se cada vez mais simétrica e semelhante a uma distribuição normal, indicando que o escoamento se aproxima do ideal *fluxo pistão* (regime *laminar*). Valores de N inferiores a 4 indicam que o escoamento se afasta do ideal *fluxo pistão*. De acordo com Santamaria *et al.* (1999), o valor inicial de N pode ser estimado a partir do inverso da variância da curva DTR adimensional ($N = 1/s_0^2 = t_m^2/s^2$). V_m pode também ser estimado através das relações $s_0^2 = m^2/N$ e $V_m = 1-m$ (Dabaliz, 2002).

▪ Erro de ajustamento

Para o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais às soluções analíticas dos modelos ADR e NTS-VM, tem sido utilizado o erro médio quadrático (EMQ) dado pela Eq. (3.18) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003; Silva, 2013). Esta metodologia permite ajustar os valores das variáveis características dos modelos por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados pelo modelo e os valores experimentais.

$$EMQ = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^j [(X_{sim(i)} - X_{exp(i)})^2]}{\sum_{i=1}^j [(X_{exp(i)})^2]}} \quad (3.18)$$

sendo i o número de valores, j o número máximo de valores, X_{sim} os valores simulados para o modelo da solução analítica e X_{exp} os valores medidos experimentalmente.

3.3. Mecanismos de remoção e retenção de poluentes e patogénicos no solo

As ART, apesar de terem sofrido um tratamento em ETAR, podem ainda incluir uma carga residual caracterizada por matéria orgânica de difícil biodegradabilidade (e.g. hidrocarbonetos e pesticidas), formas de azoto (amónio, nitrito e nitrato) e de fósforo (ortofosfatos e polifosfatos), metais pesados (e.g. crómio, cobre, níquel, chumbo e zinco) e microrganismos patogénicos (bactérias e vírus). O solo pode servir de tratamento de afinação destes poluentes através de mecanismos físicos (e.g. sedimentação nas partículas do solo ou filtração entre partículas de solo), físico-químicos (e.g. por sorção, termo este que abrange a absorção, biosorção, adsorção, troca iónica e complexação/precipitação) e biológicos (e.g. por biodegradação, ou seja, mecanismos de remoção carbonada por respiração aeróbia, fermentação anaeróbia, nitrificação e desnitrificação) (Tabela 3.11).

Tabela 3.11: Principais mecanismos de remoção de contaminantes em filtros (adaptado de Tchobanoglous *et al.* (2003), Albuquerque (2003) e Asano *et al.* (2007))

Parâmetro	Mecanismos de remoção
Sólidos suspensos	Sedimentação, floculação e filtração/interceção
Matéria orgânica	Matéria orgânica particulada removida com os sólidos suspensos. Adsorção/absorção de matéria orgânica solúvel. Adsorção em material reativo. Conversão bioquímica da matéria orgânica. Volatilização de compostos voláteis.
Azoto	Nitrificação/desnitrificação. Nitrificação parcial. Oxidação anaeróbia de amónia. Remoção heterotrófica de amónia. Remoção autotrófica de NOx. Adsorção em material reativo. Volatilização.
Fósforo	Sedimentação e adsorção/absorção da matéria particulada orgânica ou inorgânica no biofilme. Adsorção em material reativo. Precipitação de fosfatos.
Microrganismos patogénicos	Remoção conjunta com os sólidos suspensos. Retenção no biofilme. Morte celular natural ou devida a substâncias tóxicas presentes no meio.

3.3.1. Sorção

A remoção não biológica de poluentes envolve vários mecanismos (e.g. absorção, adsorção, biosorção, troca iónica, complexação/precipitação ou filtração), podendo alguns ocorrer em simultâneo, não sendo possível, na maioria das vezes, distinguir quais são os predominantes. Assim, a remoção não biológica de compostos poluentes associada a partículas do solo, que engloba todos aqueles mecanismos, é designada por *sorção* (Ramísio, 2007; Silva, 2013).

O termo *sorção* abrange assim um conjunto de processos através dos quais um composto se liga a outro por mecanismos físicos ou químicos, devido à interação de três elementos diferentes:

- o sorvente (meio de enchimento);

- o sorvato ou sorvido (contaminante a remover);
- o solvente (e.g. solução líquida como a água).

De acordo com Silva (2013), em sistemas biológicos de tratamento por filtração com enchimento reativo, a adsorção é geralmente o mecanismo dominante, embora possa ocorrer absorção para o interior do biofilme (biosorção).

3.3.1.1. Absorção e adsorção

A absorção consiste, genericamente, no transporte de solutos para o interior de uma matriz absorvente por ação de forças de natureza química ou física (Albuquerque, 2003), ou seja, o sorvato é capturado pelo sorvente, existindo a partilha ou divisão de um contaminante entre um solvente e o sorvente (Ramísio, 2007).

A adsorção ocorre quando, na presença de um fluido gasoso, os solutos são removidos do meio líquido e imobilizados à superfície de uma matriz, em geral sólida, por forças eletrostáticas (adsorção física) ou químicas (adsorção química). A concentração de compostos, propriedades do material, pH e temperatura são fatores que influenciam a velocidade de adsorção.

As reações físicas que ocorrem na adsorção envolvem a atração eletrostática entre partículas sólidas (solute-sorvente), por forças de Van der Waals, podendo formar-se uma ou várias camadas de compostos adsorvidos sobre o suporte sólido (Ramísio, 2007). Este processo é, normalmente, reversível (*i.e.*, pode haver *dessorção* para a fase líquida, em especial em situações de saturação do sorvente ou porque a concentração do soluto diminuiu). A energia envolvida é relativamente baixa e atinge rapidamente o ponto de equilíbrio (Santamaria *et al.*, 1999). Na adsorção química ocorre troca de eletrões entre o suporte sólido e as moléculas adsorvidas, envolvendo, normalmente, a formação de uma única camada sobre a superfície sólida, sendo a reação, normalmente, irreversível, com libertação de uma quantidade de energia considerável (Albuquerque, 2003).

O transporte de compostos entre fases ocorre porque existe uma diferença de concentrações entre a fase líquida e a superfície do material sorvente. Quanto maior for a superfície do material, maior será o número de moléculas e iões que sofrerão transporte e reação para a sua superfície, daí que materiais com elevada superfície específica apresentam maior capacidade de sorção (Silva, 2013). Se o material de enchimento for reativo (*i.e.* promove a adsorção ou troca iónica com determinados iões), a taxa de adsorção é mais elevada. Hernandez-Ramirez e Homes (2008) referem que as moléculas e iões de pequena dimensão são mais facilmente transportadas para o interior dos poros.

A dinâmica do processo de adsorção pode ser interpretada de acordo com um mecanismo difusional ou, ainda, a partir de formulações cinéticas, podendo ocorrer etapas sucessivas, cada uma com capacidade para controlar o fenómeno global dentro de determinadas condições, nomeadamente (Santamaria *et al.*, 1999; Tchobanoglous *et al.*, 2003):

- Transporte de soluto da fase líquida até à vizinhança da superfície externa do sorvente por difusão molecular;
- transporte de soluto do exterior do sorvente para o seu interior (poros). Esta etapa resulta igualmente de um processo de difusão e de transporte mecânico dispersivo;
- fixação de soluto na superfície do sorvente por mecanismos de transporte;
- transporte do sorvido ao longo da superfície do sorvente, migrando de zonas de concentração elevada para as de concentração baixa, através de difusão molecular.

Quando o processo de sorção atinge um *equilíbrio*, normalmente comandado pelo equilíbrio de fases da adsorção, mantendo-se constante a temperatura, é possível estabelecer uma relação entre a concentração de compostos adsorvidos e a que se encontra na fase aquosa, que se designa por *isotérmica* (Santamaria *et al.*, 1999). Esta relação mostra a variação da concentração de equilíbrio no sólido adsorvente com a pressão parcial ou concentração da fase líquida, para uma temperatura constante.

A remoção de compostos poluente no solo, pode envolver reações de adsorção com a matriz do solo, como demonstram os estudos de Lombie *et al.* (2003), Bertocchi *et al.* (2006) e Kumpiene *et al.* (2008), para a remoção de metais pesados e de Li *et al.* (2006) para a remoção de fosfato.

A sorção relaciona a quantidade de soluto sorvida por unidade de massa de sorvente, como apresentado na Eq. (3.19) (Bendient *et al.*, 1999; Opoku, 2007).

$$q_s = \frac{(C_i - C_f)}{m_s} \times V \quad (3.19)$$

onde, q_s é taxa de sorção (mg/g), C_i é a concentração inicial de soluto em solução (mg/L), C_f é a concentração final ou *de equilíbrio* de soluto em solução (mg/L), V é o volume da solução (L) e m_s é a massa de sorvente (g).

Os ensaios laboratoriais de sorção consistem na medição da relação entre massa de composto removida por massa de sorvente utilizada (q_s), normalmente em mg/g, quando se atinge a *concentração de equilíbrio* do composto na fase líquida (C_e), mantendo a temperatura constante. O pH deve ser monitorizado, uma vez que pode sofrer alterações em função da alteração da concentração de compostos na fase líquida.

Os resultados são normalmente utilizados para avaliar a cinética da sorção (*i.e.* a velocidade de ligação dos compostos ao material) ou para ajustar uma expressão matemática característica para a isotérmica.

▪ Cinética de sorção

Num sistema em equilíbrio, o soluto da fase líquida permanece em equilíbrio dinâmico com o soluto da fase sólida, sendo a sua distribuição entre ambas as fases, bem definida. No entanto, como o equilíbrio não se atinge logo, há a necessidade de realização de estudos cinéticos para determinação da distribuição do soluto e do tempo necessário para que se atinja o equilíbrio.

Como mencionado por Geada (2006) e Teixeira (2000), o processo de sorção pode dividir-se em quatro etapas para caracterizar a transferência e fixação do soluto no sorvente:

- Advecção: movimento do soluto no seio da solução até ao filme superficial que envolve a partícula sorvente (este filme consiste numa camada de transição que se aloja entre as fases sólida e líquida, normalmente designado por *bulk*);
- difusão no filme: difusão do soluto através do filme de transição até ao exterior da superfície da partícula de sorvente;
- difusão nos poros: difusão do soluto no interior dos poros ou capilares da estrutura interna do sorvente para os locais de sorção;
- fixação: ligação do soluto à estrutura interna do sorvente.

A influência da primeira e última etapas, por serem extremamente rápidas, podem ser desprezáveis no estudo da cinética de sorção (Geada, 2006). A cinética é variável de caso para caso e pode ser extremamente rápida, atingindo-se o equilíbrio em menos de 48 horas, ou bastante lenta, podendo o equilíbrio levar semanas, meses ou mesmo anos a ser atingido (Fiúza, 2004). Pode ser explicada por leis matemáticas, sendo as mais utilizadas, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem e o modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

▪ Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

O modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Lagergren (1898) tem sido amplamente utilizado desde a sua formulação. Este foi o primeiro modelo desenvolvido para caracterizar a adsorção em misturas líquido-sólido, baseado na capacidade adsorptiva do sólido (Geada, 2006), descrito na Eq. (3.20).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (3.20)$$

onde, q_t é a taxa de sorção no tempo t , q_e é taxa de sorção no equilíbrio (mg/g) e k_1 é a constante de pseudo-primeira ordem (min^{-1}).

Integrando a Eq. (3.20) no intervalo $t = [0; t]$ a equação que descreve o modelo cinético de pseudo-primeira ordem apresenta-se na forma da Eq. (3.21).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \times t \quad (3.21)$$

▪ Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem (Ho e McKay, 1999), considera que a velocidade de uma reação química pode ser definida como a variação da concentração dos reagentes ou dos produtos de reação por unidade de tempo. Todavia, como referido por Geada (2006) a concentração dos produtos de reação na lei que traduz a velocidade da reação considera que esta é reversível e não contribui para a velocidade global da reação. Este modelo considera ainda que a velocidade da reação depende da capacidade de sorção no equilíbrio e não da concentração de soluto. Assim, uma vez que a velocidade da reação depende do tempo de reação, é possível estimar a velocidade de sorção em qualquer instante, desde que, sejam conhecidas a velocidade de sorção no equilíbrio e a constante de velocidade. Este modelo pode ser descrito através da Eq. (3.22).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (3.22)$$

onde, q_t é a taxa de sorção no tempo t , q_e é taxa de sorção no equilíbrio (mg/g) e k_2 é a constante de pseudo-segunda ordem (min^{-1}).

Integrando a Eq. (3.22) no intervalo $t = [0; t]$ apresenta-se na forma das Eq. (3.23) e Eq. (3.24).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.23)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h_0^2} + \frac{t}{q_e} \quad (3.24)$$

onde, h_0 é a velocidade inicial de sorção (g/(g.min)).

- **Isotérmicas de sorção**

As isotérmicas de sorção relacionam a concentração de soluto na fase sólida com a massa de soluto retida no sorvente no equilíbrio (*i.e.*, C_e com q_e), a temperatura constante. As isotérmicas são a forma mais conveniente de representar o equilíbrio de sorção. As isotérmicas mais utilizadas no processo em processo de transporte de solutos são a linear, de Freundlich e de Langmuir (Bedient *et al.*, 1999).

- **Isotérmica linear**

Numa isotérmica linear, a razão entre a concentração na fase sólida e a concentração na fase líquida é constante, podendo ser expressa de acordo com a Eq. (3.25).

$$q_e = k_d \times C_e \quad (3.25)$$

onde, q_e é taxa de sorção no equilíbrio (mg/g), C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/L) e k_d é o coeficiente de distribuição.

- **Isotérmica de Freundlich**

O modelo de Freundlich (1906) (Eq. (3.26)) é provavelmente o mais antigo e o mais utilizado para descrever a sorção em sistemas sólido-líquido. De referir que, um vasto número de investigadores se refere à constante de Freundlich para relacionar a afinidade soluto-sorvente.

$$q_e = k_f \times C_e^{1/n} \quad (3.26)$$

onde, q_e é taxa de sorção no equilíbrio (mg/g), k_f é o coeficiente de Freundlich ((mg/g)(L/g)^{1/n}), C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/L) e $1/n$ é um coeficiente que depende do soluto, da natureza do meio poroso, das condições ambientais e da temperatura.

Linearizando a Eq. (3.26) resulta a Eq. (3.27) que pode ser resolvida por ajustamento paramétrico utilizando o método dos mínimos quadrados.

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (3.27)$$

Se o coeficiente $1/n$ for igual a 1, a relação também é linear num gráfico com escala aritmética. Nesse caso a isotérmica reduz-se a uma isotérmica linear e, o coeficiente K_f é substituído por k_d (Eq. (3.28)).

$$q_e = k_d \times C_e \quad (3.28)$$

- **Isotérmica de Langmuir**

O modelo de Langmuir (1918), descreve o equilíbrio entre a superfície do sorvente e a solução como um equilíbrio químico dinâmico. Para Geada (2006) e Pereira (2008), os pressupostos deste modelo são os seguintes:

- A superfície do sorvente é homogênea e a energia de sorção distribui-se uniformemente por essa superfície;
- a sorção é localizada não havendo mobilidade do soluto na superfície do sorvente;
- cada sítio de sorção pode acomodar apenas uma molécula ou átomo;
- a sorção máxima corresponde à saturação da monocamada;
- a sorção é um processo reversível;
- a velocidade de dessorção depende apenas da quantidade de material sorvido.

A isotérmica de Langmuir é descrita de acordo com a Eq. (3.29).

$$q_e = \frac{X_m k_L C_e}{(1 + k_L C_e)} \quad (3.29)$$

onde, q_e é taxa de sorção no equilíbrio (mg/g), X_m é a constante representativa da capacidade máxima de sorção do solo em relação a um soluto (mg/g), k_L é uma constante relacionada com a energia de adsorção (L^3/g) e C_e é a concentração de equilíbrio de soluto em solução (mg/L).

Quer para efeitos de dimensionamento de sistemas de tratamento, quer para seleção do material filtrante, é importante conhecer a cinética e a isotérmica de equilíbrio para os compostos que se pretendem remover por sorção.

Estudos realizados em filtros verticais laboratoriais (Benjamin, 1992; Jarog *et al.*, 1992; Dermatas e Meng, 2004) demonstraram que um meio de enchimento à base de areia e carvão ativado, enriquecido com óxido de ferro, foi eficaz para a remoção de Cd, Cu, Pb e Zn, tendo o carvão ativado contribuído para a adsorção de metais, enquanto o óxido de ferro permitiu a complexação e precipitação de metais.

Gupta e Ali (2000) estudaram a remoção de Cu e Zn em filtros verticais de leito fixo e ensaios em *batch* (descontínuo), utilizando um meio de enchimento à base de resíduos de cana-de-açúcar (bagaço), tendo observado eficiências de remoção destes metais acima dos 90% nos ensaios em coluna, muito superiores às observadas nos ensaios em *batch*. Afridi (2008) utilizou Absol num filtro de escoamento vertical para remover fósforo.

Ramísio (2007) estudou a capacidade adsorvente de alguns minerais naturais de baixo custo e avaliou a sua aplicabilidade como meio filtrante para a retenção de metais pesados (nomeadamente, Cu, Pb e Zn) provenientes de escorrências rodoviárias. O seu estudo permitiu comprovar que um meio filtrante composto por areia e caulino apresenta, para além de uma grande eficiência de remoção, uma remoção efetiva dos metais pesados provenientes de escorrências rodoviárias.

Soares (2004) e Borba e Camargo (2009) estudaram a remoção de Cd, Cu, Ni, Pb e Zn em filtros verticais e ensaios em *batch* com solos, tendo observado elevadas taxas de remoção destes metais nos primeiros ensaios.

Martins (2011) realizou ensaios em *batch* e em coluna para remoção de zinco, utilizando como sorventes, casca de pinheiro, serrim de eucalipto e areia. A casca de pinheiro, no final do período experimental, apresentou eficiências de retenção superiores a 80%, apresentando o serrim de eucalipto e a areia eficiências de retenção inferiores a 10% decorridos 18 e 3 dias do período experimental (que foi de 40 dias), respetivamente.

As argilas têm sido amplamente utilizadas para a remoção de metais pesados no tratamento de água devido à sua elevada capacidade de troca catiónica, bem como de complexação e precipitação de metais (Bekkouche *et al.*, 2012; Srivastava *et al.*, 2012).

A utilização de ensaios em *batch*, realizados com diferentes concentrações de compostos e massas de material, permitem estimar a cinética e a isotérmica de equilíbrio, mas não a saturação do material quando colocado num sistema de filtração e exposto aos compostos no tempo (Silva, 2013). Para tal, deve construir-se uma curva de saturação (“breakthrough curve”) do sorvente no tempo, que se apresenta na Figura 3.6. O ponto de rutura, ou “breakpoint” (t_{bp}) é definido como o instante em que o composto aumenta no ponto de deteção ($C = 5\% C_i$), ocorrendo um tempo de exaustão (t_E) quando a concentração C_d corresponde a 95% da concentração inicial. Na situação ideal (*i.e.* na ausência de resistências à transferência de massa), a resposta seria um degrau posicionado em $t = t_{ST}$ (tempo estequiométrico).

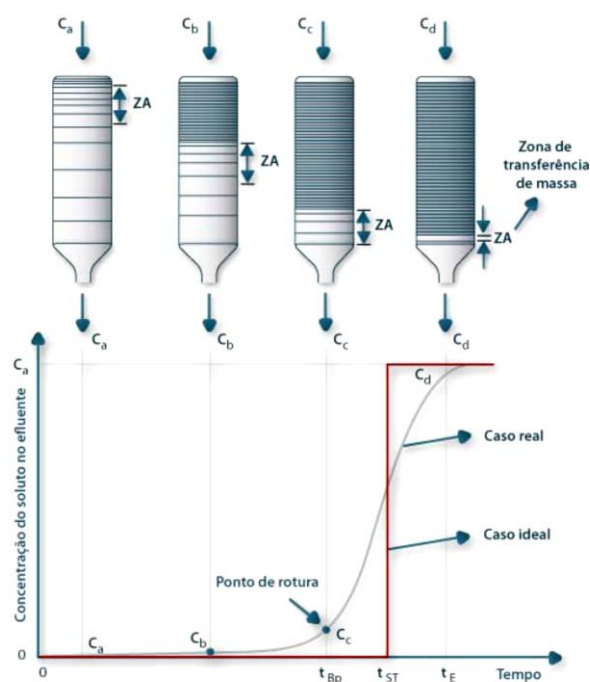


Figura 3.6: Curva típica de saturação de sorvente em leito fixo (adaptada de Ruthven, 1984)

3.3.1.2. Troca iônica

A *troca ou permuta iônica* é um processo em que os íões retidos na superfície de uma fase sólida são, sem alteração sensível ou decomposição desta, permutados com quantidades equivalentes de íões em solução numa fase líquida, ou pertencentes a outra fase sólida em contacto com a primeira (Costa, 2011). A permuta iônica envolve especialmente metais, enquanto a adsorção envolve também a remoção de compostos orgânicos e nutrientes (e.g. Na, Mg, N e P).

A capacidade de troca catiónica (ver *Ponto 2.5.3.3, Capítulo 2*) tem grande influência neste mecanismo. Embora as frações orgânicas e inorgânicas de um solo sejam responsáveis pela sua capacidade de permuta catiónica, a fração argilosa assume normalmente uma maior importância devido ao fato de existir em concentração mais elevada que as outras frações (Fiúza, 2004). A retenção de íões sob a forma permutável explica-se por adsorção eletrostática (Costa, 2011).

Para determinar o potencial de troca iônica, deve ter-se em consideração a hierarquia dos íões que preferencialmente estão disponíveis para troca, sendo válidas as regras apresentadas na sorção: os íões de maior valência substituem os de menor valência; no caso de íões com o mesmo estado de valência, os de menor tamanho são preferencialmente trocados pelos de maior tamanho (Knox *et al.*, 1993).

Os catiões competem entre si para se fixarem nos locais de permuta. A afinidade de permuta depende da carga elétrica, do raio hidratado e da configuração molecular. Segundo Fiúza (2004), geralmente os catiões bivalentes são mais fortemente adsorvidos do que os monovalentes, e os pequenos catiões tendem a ser substituídos pelos maiores. A ordem de preferência na adsorção de vários metais é, $\text{Na}^+ < \text{Li}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Th}^{4+}$. Para Leitão (2002 *in* Ramísio, 2007) é, $\text{Pb} > \text{Cr} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$.

As argilas têm uma capacidade de troca catônica muito mais elevada que as restantes partículas inorgânicas (ver *Ponto 2.5.3.3, Capítulo 2*), devido à sua elevada área superficial com abundância de locais carregados negativamente, podendo ser 1000 vezes superior à da areia (Fiúza, 2004).

A permuta iônica depende fortemente do pH. Se o pH for inferior a 7 os iões de hidrogénio (H^+) substituirão os catiões metálicos. Quando o pH aumenta, os hidrogeniões são mais facilmente deslocados e a capacidade de permuta aumenta. A reação de permuta é reversível e o solo pode libertar catiões, que estavam adsorvidos, para a água subterrânea, devido a alterações no pH. Quando a capacidade de permuta do solo está satisfeita este não pode captar mais catiões e a água pode transportá-los sem qualquer retardação (Fiúza, 2004).

Alguns catiões são mais atraídos por determinado tipo de solo do que outros, dependendo do tamanho da sua molécula e da sua carga, do pH do meio e da estrutura aluminosilicatada do solo e sua complexação com partículas orgânicas coloidais. O substrato de suporte à permuta iônica também influencia o processo. Na Tabela 3.12 é apresentada, segundo Alloway (1995) mencionado em Ramísio (2007) a seletividade dos metais pesados por diferentes minerais e matéria orgânica.

Tabela 3.12: Seletividade de metais por diferentes minerais e matéria orgânica

Adsorvente	Ordem de seletividade
Montmorilonite (Na)	$\text{Ca} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Cd} > \text{Zn}$
Illite (Na)	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ca} > \text{Cd} > \text{Mg}$
Caulinite (Na)	$\text{Pb} > \text{Ca} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Zn} > \text{Cd}$
Esmeclite e vermiculite	$\text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cd} > \text{Hg}$
Hematite	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$
Geotite	$\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$
Húmus	$\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} = \text{Zn} > \text{Ca}$

3.3.1.3. Complexação e precipitação

A *complexação* ou *quelatação* pode definir-se como, a formação de uma ligação coordenada entre um catião metálico e um ligando (Fiúza, 2004) envolvendo a formação de complexos

solúveis, com carga ou neutros, entre os iões metálicos e os aniões inorgânicos ou orgânicos dissolvidos. Os ligandos podem ser inorgânicos (e.g. o hidróxido ou o carbonato) ou orgânicos (normalmente formados a partir do ácido húmico, podendo existir em quantidades tais que originam elevada quantidade de complexos extremamente estáveis cuja ligação só pode ser quebrada a valores muito baixo ou muito elevados de pH).

Para Fiúza (2004), quando a concentração de um soluto excede a sua solubilidade este precipita. A precipitação é um processo reversível e se a sua concentração se tornar inferior à solubilidade, pode ocorrer a dissolução do precipitado. A precipitação ocorre especialmente com os metais pesados como o níquel, mercúrio, crómio e chumbo. As precipitações podem ocorrer devido a reações de transformação química de um soluto noutro composto mais insolúvel. As alterações no estado de oxidação também podem originar a precipitação, a qual depende do pH. A maior parte dos metais precipita a pH elevados (e.g. na forma de hidróxidos). Contudo, o aumento do pH aumenta a solubilidade de metais anfotéricos (e.g. níquel).

Assim, a precipitação ocorre quando o pH das águas se torna mais alcalino favorecendo a reação dos iões metálicos com a água para formar produtos de reação, que precipitam como óxidos ou hidróxidos minerais, ou formando em revestimento sob os minerais do solo de óxidos e hidróxidos. É comum a precipitação de metais como hidróxidos, sulfuretos e carbonatos (Ramísio, 2007).

A precipitação está diretamente relacionada com a solubilidade da substância no fluido, logo depende da concentração do poluente e de outras substâncias na solução, sendo também influenciada pela temperatura. Pode ocorrer precipitação tanto na superfície dos grãos sólidos como na água dos poros, onde as substâncias precipitadas permanecem em suspensão. Nos mecanismos de transporte de poluentes, assume-se que a precipitação ocorre quando há transferência do soluto para a interface líquido-sólido, resultando na acumulação de uma nova substância que forma uma nova fase sólida solúvel (Costa, 2002).

Os minerais de argila e silicatos presentes no solo, possuem normalmente carga negativa e são responsáveis por atrair e adsorver catiões (iões de carga positiva) como o amónio (NH_4^+) e metais pesados, sendo também bastante eficientes na adsorção de bactérias, vírus e compostos orgânicos. Os iões de carga negativa (aniões) têm mais dificuldade de serem adsorvidos e são normalmente repelidos pela superfície das partículas, podendo, como acontece com o ião fosfato (P-PO_4^{3-}), complexar com catiões presentes na estrutura do solo (e.g. Na^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} e Al^{3+}) e precipitar ou ficar retidos no solo por sedimentação ou filtração. Catiões como o Na^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} e Al^{3+} apresentam baixa solubilidade em água, ocorrendo a complexação com aniões como o P-PO_4^{3-} na superfície das partículas de argila e silte e não em solução. No entanto, em meio alcalino, os iões Al^{3+} e Fe^{2+} podem também reagir com o ião carbonato originando carbonatos de alumínio e ferro ($\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$) e FeCO_3) que podem, ainda, combinar-se

com o ião ortofosfato, originando fosfato de alumínio (AlPO_4) e fosfato de ferro (FeO_4) que precipitam facilmente em meio aquoso (Afridi, 2008).

3.3.2. Remoção biológica de matéria orgânica, azoto, fósforo e microrganismos patogénicos

A remoção de carbono, azoto, fósforo, metais pesados e microrganismos patogénicos em sistemas por filtração, designada por filtração reativa, tem sido estudada em várias tecnologias de tratamento biológico para tratamento secundário, terciário ou avançado (Mano, 1996; Martins, 1998; Albuquerque, 2003; Chaudhary *et al.*, 2003; Tchobanoglous *et al.*, 2003; Verma *et al.*, 2006; Asano *et al.*, 2007; Opoku, 2007).

A aplicação destes sistemas como tratamento terciário ou de afinação, tendo como objetivo a reutilização, tem sido também testada, como referem os estudos de Albuquerque *et al.* (2005) e Hatt *et al.* (2007), revelando resultados pouco significativos na remoção de microrganismos patogénicos. Assim, se o objetivo for a reutilização, ou a descarga em cursos de água com captações próximas, esta tecnologia necessita sempre de uma desinfecção a jusante.

Utilizando a filtração através de um meio poroso, a remoção de compostos (por reação enzimática em meio aeróbio, anóxico ou anaeróbio) ocorre através do contacto dos constituintes da água residual com o biofilme presente no meio de enchimento. De acordo com Grady *et al.* (1999), o biofilme é uma estrutura complexa, constituída por uma matriz de células e produtos celulares, como polímeros extracelulares, ligados a superfícies sólidas, cuja formação se deve a mecanismos de transporte por advecção e difusão, seguidos de adesão e consolidação através de ligações físico-químicas.

A espessura do biofilme maduro pode variar entre 0,05 cm e 2 cm, e depende, entre outros fatores, do tipo de material utilizado, do volume disponível para crescimento, das condições de escoamento, do tipo de concentração de compostos no afluente e do ambiente bioquímico (Criddle *et al.*, 1991; Tchobanoglous *et al.*, 2003). O biofilme pouco ativo, ou seja, a biomassa que se vai desprendendo ou sendo removida pelo escoamento, pode levar à colmatção do leito, especialmente em áreas onde a velocidade de escoamento é mais baixa (Albuquerque, 2003).

Fatores como as características da água residual, volume disponível para reação, características do leito (*e.g.* propriedades do enchimento, altura e durabilidade), velocidade de escoamento ou carga hidráulica (CH), cargas orgânica, de sólidos e de nutrientes aplicadas, temperatura, pH e oxigénio dissolvido (OD), fazem variar o desempenho de processos de filtração. Estes

fatores, influenciam diretamente, quer a distribuição de poluentes, quer a sua remoção no biofilme, bem como a eliminação de subprodutos da reação.

A carga hidráulica (CH), carga orgânica aplicada (COA), em termos de CBO_5 ($\text{COA}(\text{CBO}_5)$) ou de CQO ($\text{COA}(\text{CQO})$), tempo de retenção hidráulico (TRH) e carga de sólidos aplicada (CSSA) são os principais parâmetros hidráulico-sanitários utilizados para o dimensionamento e controlo dos sistemas de tratamento por filtração (Tchobanoglous *et al.*, 2003; Albuquerque, 2003; Vymazal e Kropfelova, 2008; Silva, 2013). As cargas de azoto aplicadas (CNA), em termos de NH_4 ($\text{CN-NH}_4\text{A}$), NO_3 ($\text{CN-NO}_3\text{A}$) ou NT (CNTA) e de fósforo (CPA) podem ser também utilizadas para se avaliar o funcionamento de sistemas de filtração ou infiltração durante a sua exploração. A medição de pH permite avaliar se o solo é ácido ou alcalino, enquanto o oxigénio dissolvido (OD) e o potencial de oxidação-redução (ORP) dão indicações sobre as condições de oxidação-redução. Os sólidos suspensos voláteis (SSV), podem ser determinados facilmente e dão a concentração de biomassa na fase aquosa do um sistema por filtração.

O caudal escoado por unidade de área (aqui designado por carga hidráulica, CH) é, no caso dos sistemas por filtração, numericamente igual à velocidade média de escoamento utilizada em sistemas por meio poroso (*e.g.* solos). A carga mássica consiste na carga aplicada (*e.g.* matéria orgânica (como CBO_5 ou CQO), sólidos (como SST) e nutrientes (NT e PT)) por unidade de área superficial, área útil ou de volume útil e por unidade de tempo.

A carga orgânica mássica aplicada, em termos de CBO ou CQO, é um dos parâmetros mais utilizados para a avaliação do funcionamento de sistemas por filtração onde há atividade biológica. Pode ser utilizado o critério por unidade de área ou por unidade de volume e por unidade de tempo (no caso de apenas se considerar a porosidade do leito, o critério será por área útil ou volume útil de escoamento). É comum utilizar-se o critério de carga orgânica volúmica, calculada em função do caudal médio diário, da concentração média diária de matéria orgânica (expressa em termos de CBO ou CQO) e do volume. As cargas mais utilizadas variam entre 65 e 780 g CQO/($\text{m}^3 \cdot \text{h}$) (Mano, 1996; Grady *et al.*, 1999; Albuquerque, 2003; Tchobanoglous *et al.*, 2003; Crini, 2006), embora tenham sido encontrados estudos onde se utilizaram cargas inferiores a 30 g CQO/($\text{m}^3 \cdot \text{h}$) (Martins, 1998; Silva *et al.*, 2003; Silva, 2010).

Valores de CH próximos de 20 m/h, para o caudal de ponta, foram utilizados em filtros biológicos de leito imerso operados por Mendoza-Espinosa e Stephenson (1999) e Tchobanoglous *et al.* (2003), sendo, no entanto, mais comuns a utilização de valores entre 1 e 30 m/h, para a remoção carbonada e nitrificação/desnitrificação (Grady *et al.*, 1999; Garzón-Zúñiga *et al.*, 2007). Alguns autores utilizaram com sucesso CH inferiores a 0,2 m/h (Mano, 1996; Martins, 1998; Mendoza-Espinosa e Stephenson, 1999; Silva *et al.*, 2003; Hatt *et al.*, 2007; Silva, 2010) para aumentar a remoção de azoto.

Para sistemas de infiltração com o objetivo de recarga de aquíferos, encontram-se CH entre 5 e 20 m/h, para filtração rápida, e entre 0,05 e 3,5 m/h para filtração lenta (Tchobanoglous *et al.*, 2003; Asano *et al.*, 2007).

A remoção de carbono em sistemas de filtração tem sido estudada, quer utilizando compostos orgânicos simples (e.g. acetato e glucose) (Mano, 1996; Martins, 1998; Gupta e Gupta, 2001; Nogueira *et al.*, 2002; Albuquerque, 2003; Albuquerque *et al.* 2012; Silva, 2013), quer água residual real (Albuquerque, 2003; Afridi, 2008; Ahmaruzzaman, 2009; Jenssen *et al.*, 2010; Liu *et al.*, 2010). Gupta e Gupta (2001) utilizaram efluentes sintéticos à base de glucose e acetato de sódio, para avaliar a desnitrificação em ambiente aeróbio. Albuquerque (2003) utilizou um biofiltro para avaliar a remoção de residuais de carbono e azoto em efluentes sintéticos e reais. Silva (2013) utilizou um filtro biológico de fluxo vertical e descendente, com agregado geopolimérico, para avaliar a sua capacidade de remoção microbiológica de matéria orgânica, amónio, nitrato e fósforo, utilizando um efluente sintético com características semelhantes às de uma água residual urbana.

A maior parte de remoção de carbono ocorre por via aeróbia no biofilme, sendo o oxigénio necessário para degradar aerobiamente os compostos orgânicos fornecido através do ar atmosférico que entra no filtro por difusão, bem como fornecido com o afluente e no ponto de alimentação (arejamento do afluente através de oxigénio atmosférico). Nas zonas mais afastadas da entrada, os sistemas de filtração são normalmente anaeróbios ou anóxicos. Assim, sempre que a concentração de OD for superior a 2 mg/L (Grady *et al.*, 1999), prevalecem mecanismos de remoção aeróbia como a respiração aeróbia e a nitrificação. Nas camadas dos sistemas filtrantes onde o OD é baixo prevalecem mecanismos de remoção anaeróbios como a respiração anaeróbia, a desnitrificação ou processos fermentativos.

As reações que envolvem a remoção de matéria orgânica podem produzir ou consumir alcalinidade, de acordo com o predomínio de reações químicas que produzam ou consumam, fundamentalmente, iões hidrogeno carbonato (HCO_3^-) e hidroxilo (OH^-), que provocam o aumento ou a diminuição do pH. Esta variação de pH pode afetar a atividade dos microrganismos visto que estes apresentam taxas de crescimento mais elevadas no intervalo 6 a 8 (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

O azoto, em efluentes urbanos, pode apresentar-se nas formas de azoto orgânico, azoto amoniacal (N-NH_4), azoto nitroso (N-NO_2), azoto nítrico (N-NO_3) e azoto gasoso ($\text{N-N}_2\text{O}$ e N_2), que podem alterar a qualidade da água para determinados usos, por exemplo sendo precursores de eutrofização. Assim, a sua remoção é fundamental para evitar impactes ambientais na qualidade da água ou no solo. As formas de azoto referidas, são bioquimicamente convertíveis e fazem parte do ciclo do azoto. O azoto orgânico pode aparecer sob a forma particulada e ou solúvel, sendo principalmente constituído por ureia e aminoácidos. Esta forma de azoto é

normalmente hidrolisada a amónio, que pode ser removido por volatilização ou nitrificação, neste último caso se ocorrerem condições de anaerobiose. A nitrificação converte o amónio em nitrito e nitrato, que por sua vez podem ser convertidos a azoto gasoso por desnitrificação, se ocorrerem condições de anaerobiose. Estes mecanismos podem ocorrer em simultâneo em sistemas de tratamento por filtração, embora alguns sejam mais predominantes em determinadas zonas dos filtros (Koenig e Liu, 2001; Nogueira *et al.*, 2002; Albuquerque, 2003; Vymazal e Kropfelova, 2008; Albuquerque *et al.*, 2012).

A atividade biológica de nitrificação (oxidação do amónio a nitrito e posteriormente a nitrato) é realizado por bactérias quimioautotróficas, estritamente aeróbias, que oxidam o azoto amoniacal a nitrato em duas etapas consecutivas (Tchobanoglous *et al.*, 2003): a nitrificação (oxidação do azoto amoniacal a ião nitrito, essencialmente por bactérias dos géneros *Nitrosomonas spp.*, *Nitrosococcus spp.*, *Nitrosopira spp.*, *Nitrosovibrio spp.* e *Nitrosolobus spp.*) e nitratação (oxidação do ião nitrito a ião nitrato, essencialmente por bactérias do género *Nitrobacter spp.*). Este mecanismo necessita de concentrações de oxigénio superiores a 2 mg/L e consome alcalinidade que, de acordo com Grady *et al.* (1999), se traduz em cerca de 7,2 mg CaCO₃ por mg de azoto amoniacal oxidado.

Para evitar que o pH baixe a níveis que inibam a ação dos microrganismos nitrificantes, a alcalinidade do meio deve ser superior a 50 mg CaCO₃/L (Tchobanoglous *et al.*, 2003). Caso contrário, será necessário adicionar-se um alcalinizante para subir o pH do meio. Se ocorrer abaixamento de pH, podem diminuir consideravelmente as taxas de crescimento de espécies nitrificantes, como as pertencentes aos géneros *Nitrosomonas spp.* e *Nitrobacter spp.*, que são sensíveis a valores no intervalo 6,5 a 9. As taxas de crescimento mais elevadas são observadas para a faixa de pH entre 7,5 e 9,0 (Tchobanoglous *et al.*, 2003).

A maior parte dos microrganismos autotróficos nitrificantes apresentam taxas de crescimento específicas mais elevadas para temperaturas no intervalo entre 18°C e 35°C, podendo a sua adaptação e crescimento demorar mais de 3 dias. As taxas de crescimento reduzem-se significativamente para temperaturas inferiores a 10°C e superiores a 35°C (Tchobanoglous *et al.*, 2003), podendo ser necessários 8 dias até se observar atividade nitrificante significativa. As espécies nitrificantes são, comparativamente com as espécies heterotróficas, mais sensíveis a variações de temperatura, pH e concentração de compostos, bem como à presença de elementos tóxicos.

A atividade de desnitrificação dissimilativa biológica (também designada por redução dissimilativa do nitrato ou respiração anóxica) é caracterizada pela redução do ião nitrato em etapas consecutivas que passam pela produção de ião nitrito (NO₂⁻), óxido nítrico (NO), óxido nitroso (N₂O) até à formação de azoto gasoso (N₂). Trata-se de mecanismos de respiração em ambiente anóxico onde a concentração ideal de oxigénio é de 0,2 mg/L (Rittmann e Langeland,

1985). As principais espécies/gêneros heterotróficas responsáveis pela desnitrificação são (Martins, 1998): *Achromobacter spp.*, *Alcaligenes spp.*, *Bacillus spp.*, *Flavobacterium spp.*, *Neisseria spp.*, *Pseudomonas spp.*, *Rhizobium spp.*, *Spirillum spp.*, *Thiobacillus spp.* e *Vibrio spp.* Este processo produz alcalinidade para o meio (cerca de 3 mg CaCO₃ por mg de azoto associado ao ião nitrato reduzido, de acordo com Grady *et al.* (1999)), por necessitar de carbono orgânico (fonte de energia e de carbono para as bactérias heterotróficas desnitrificantes), o que se traduz num aumento do pH. As espécies/gêneros desnitrificantes são sendo suscetíveis a variações de temperatura e pH.

A predominância de mecanismos que consomem alcalinidade, como a nitrificação, ou que a produzam, como a desnitrificação, provoca a variação de pH. Estes mecanismos dependem da variação de fatores como o tipo de composto presente no meio, temperatura, OD, bem como a presença de substâncias inibitórias. O consumo de alcalinidade verifica-se em meios onde a concentração de oxigénio é superior a 2 mg/L, por ser mais significativo a nitrificação. Da combinação dos efeitos dos vários mecanismos resulta, em geral, a tamponização do meio que, ao manter o pH próximo de 7, favorece o rendimento global do sistema (Albuquerque, 2003).

A descoberta de novos mecanismos (e.g. a oxidação autotrófica anaeróbia de amónio ou redução heterotrófica aeróbia de nitrato) tem tido mais relevância nos últimos anos. Paredes *et al.* (2007) e Albuquerque *et al.* (2009), utilizando um biofiltro de leito submerso anaeróbio, observaram uma remoção elevada de amónio e nitrato que não pode ser explicada estequiometricamente pelos mecanismos convencionais de nitrificação e desnitrificação.

O fósforo apresenta-se essencialmente sob a forma de ortofosfato (e.g. PO₄³⁻), polifosfato e fósforo orgânico, em solução, em partículas, nos detritos ou no corpo de organismos aquáticos. A oxidação biológica resulta na conversão da maioria do fósforo para a forma de ortofosfato (Vymazal, 2003). Os polifosfatos em solução aquosa, por hidrólise, revertem à forma de ortofosfatos. A remoção de fosfato por via biológica não é significativa, contrariamente ao observado por Silva (2013) nos ensaios de sorção em coluna laboratorial, os quais permitiram observar uma boa remoção de fósforo no agregado artificial, quer por absorção, quer por complexação e precipitação. Concluiu que os valores removidos deste parâmetro foram provavelmente utilizados na síntese celular e incorporados na biomassa.

As águas residuais domésticas apresentam, na sua composição típica, elementos patogénicos de origem humana, sendo os mais comuns as bactérias, vírus, protozoários e parasitas helmintos. Quando se pretende estudar a remoção de microrganismos patogénicos, os indicadores habitualmente considerados incluem os coliformes totais (CT), os coliformes fecais (CF), os enterococos intestinais (equivalentes a estreptococos fecais) e também a *Escherichia coli* (*E. coli*) (Galvão, 2009) que é uma bactéria coliforme fecal muito utilizada como indicador de contaminação.

A remoção de microrganismos patogénicos, ocorre por filtração, adsorção às partículas de solo, predação e por exsicação (Marecos do Monte e Albuquerque, 2010). Guessab *et al.* (1993) observaram eficiências de remoção da ordem de 99% de coliformes fecais e estreptococos fecais e a eliminação completa de helmintas em solos arenosos com zona não saturada de 5 m, para taxas de infiltração de 0,23 m/d. Brissaud *et al.* (1991) observaram a remoção entre 1,5 e 4 log de coliformes fecais em colunas de areia fina com 1 m de altura para taxas de infiltração entre 0,5 e 1 m/d.

A utilização de instalações laboratoriais para simular o tratamento em sistemas por filtração, tem revelado grande utilidade, pois consegue-se um maior controlo das variáveis que influenciam os mecanismos de remoção de poluentes, permitindo o estudo individualizado ou integrado do transporte de compostos, dos mecanismos que causam resistência ao escoamento e transporte/reação dos compostos e do comportamento do biofilme (Silva, 2013).

Capítulo 4

Plano experimental

4.1. Descrição das fases do plano experimental

Para a concretização dos objetivos propostos no *Ponto 1.2* elaborou-se um Plano Experimental que incluiu doze fases experimentais, apresentadas de forma sequencial na Tabela 4.1. Pretendeu-se avaliar a capacidade do solo, do fino do solo e da areia na remoção de cinco metais pesados (crómio, cobre, níquel, chumbo e zinco), matéria orgânica diversa, amónio, nitrato, fosfato e microrganismos patogénicos (tais como, coliformes totais, coliformes fecais e *E. coli*) ou seja, poluentes e patogénicos típicos de ART. O solo, fino do solo e a areia foram designados como *materiais de enchimento* das colunas ou filtros.

Tabela 4.1: Plano experimental

Fases experimentais		Séries de Ensaios
I	Ensaio de caracterização dos materiais de enchimento	1, 2, 3
II	Ensaio de sorção em <i>batch</i>	1, 2, 3, 4
III	Ensaio de traçagem sem colonização dos materiais de enchimento	1, 2, 3
IV	Ensaio de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados	1, 2, 3
V	Ensaio de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético	1, 2, 3
VI	Ensaio de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano	1, 2, 3
VII	Ensaio de traçagem após oito meses de colonização e operação das colunas	1, 2, 3
VIII	Ensaio de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados	1, 2, 3
IX	Ensaio de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético	1, 2, 3
X	Ensaio de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano	1, 2, 3
XI	Ensaio de dessorção em <i>batch</i>	1, 2, 3, 4, 5
XII	Ensaio de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em <i>batch</i> e em coluna	1, 2, 3

O critério de numeração utilizado para facilitar a identificação dos ensaios realizados foi o seguinte: Número da Fase. Número da Série. Número do Ensaio.

Na Fase experimental I, procedeu-se à caracterização física, química e mineralógica dos materiais de enchimento, nomeadamente solo, fino do solo e areia. Esta Fase envolveu três Séries de ensaios, em que a Série indica o tipo de material de enchimento utilizado (Séries I.1, I.2 e I.3) (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Ensaios de caracterização dos materiais de enchimento, Fase Experimental I, Séries I.1, I.2 e I.3

Ensaios		Material	Nº de Repetições	N.º de Amostras
I.1.1	Teor em água e pesos volúmicos	Solo	3	1
I.1.2	Índice de vazios e porosidade		3	
I.1.3	Densidade das partículas sólidas		3	
I.1.4	Análise granulométrica (peneiração)		3	
I.1.5	Limites de consistência ou de Atterberg		3	
I.1.6	Permeabilidade, “ <i>in situ</i> ” e em laboratório		3	
I.1.7	pH em H ₂ O e KCl		3	
I.1.8	Teor em matéria orgânica		3	
I.1.9	Capacidade de troca catiónica a pH 7		3	
I.1.10	EDS, DRX e SEM ¹⁾		1	
I.2.1	Porosidade	Fino do solo	3	1
I.2.2	Densidade das partículas sólidas		3	
I.2.3	Análise granulométrica (sedimentação)		3	
I.2.4	Permeabilidade, em laboratório		3	
I.2.5	Superfície específica		3	
I.2.6	pH em H ₂ O e KCl		3	
I.2.7	Teor em matéria orgânica		3	
I.2.8	Capacidade de troca catiónica a pH 7		3	
I.2.9	EDS, DRX e SEM ¹⁾		1	
I.2.10	FTIR ²⁾		1	
I.3.1	Porosidade	Areia	3	1
I.3.2	Densidade das partículas sólidas		3	
I.3.3	Permeabilidade, em laboratório		3	
I.3.4	pH em H ₂ O e em KCl		3	
I.3.5	Teor em matéria orgânica		3	
I.3.6	Capacidade de troca catiónica a pH 7		3	
I.3.7	EDS, DRX e SEM ¹⁾		1	

¹⁾ EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva; DRX - Difração de raios-X; SEM - Microscopia eletrónica de varrimento;

²⁾ FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

A Fase experimental II, englobou ensaios de sorção em *batch*, para avaliar a capacidade do fino do solo em remover cinco metais pesados, nomeadamente crómio ou Cr (referente ao ião Cr³⁺), cobre ou Cu (referente ao ião Cu²⁺), níquel ou Ni (referente ao ião Ni²⁺), chumbo ou Pb

(referente ao ião Pb^{2+}), zinco ou Zn (referente ao ião Zn^{2+}) e matéria orgânica (determinada como CQO), amônio ou azoto amoniacal ($N-NH_4$), nitrato ou azoto nítrico ($N-NO_3$) e fosfato ($P-PO_4$), bem como definir a cinética de reação e as isotérmicas de sorção num curto espaço de tempo (até 24 h). Esta Fase envolveu quatro Séries de ensaios, em que a Série indica o tipo de ensaio realizado (Séries II.1, II.2, II.3 e II.4) (Tabela 4.3).

Tabela 4.3: Ensaios de sorção em *batch*, Fase experimental II, Séries II.1, II.2, II.3 e II.4

Ensaios	Tipo	Principais constituintes	Concentrações (mgL)	N.º de Amostras
II.1.1	Cinética e isotérmicas ¹⁾ m = 0,5 g	Cr	0; 1; 2,5; 5; 7,5 e 10	210
II.1.2		Cu		
II.1.3		Ni		
II.1.4		Pb		
II.1.5		Zn		
II.2.1	Isotérmicas m = 1,0 g	Cr	0; 1; 5 e 10	40
II.2.2		Cu		
II.2.3		Ni		
II.2.4		Pb		
II.2.5		Zn		
II.3.1	Isotérmicas m = 0,1 g	Cr	0; 1; 5 e 10	40
II.3.2		Cu		
II.3.3		Ni		
II.3.4		Pb		
II.3.5		Zn		
II.4.1	Cinética e isotérmicas (P-PO ₄) ²⁾ m = 0,5 g	Acetato ³⁾	0; 75; 100; 150; 200 e 300	168
II.4.2		N-NH ₄	0; 5; 10; 20; 30 e 50	
II.4.3		N-NO ₃	0; 2; 5; 10; 15 e 20	
II.4.4		P-PO ₄		

¹⁾ As isotérmicas serão determinadas a partir dos resultados da cinética (m = 0,5 g);

²⁾ As isotérmicas serão determinadas apenas para o fosfato ($P-PO_4$) (Explicado no Ponto 5.2.4, Capítulo 5);

³⁾ Fonte de matéria orgânica, determinada como CQO.

As Fases experimentais III e VII envolveram a avaliação das condições hidrodinâmicas do escoamento nos três filtros, sem colonização e após oito meses de operação e colonização das colunas, respetivamente. De referir que a Fase VII foi realizada após os ensaios em descontínuo das Fases IV, V e VI. Cada Fase envolveu três Séries de ensaios, em que a Série indica o tipo de material de enchimento utilizado (Séries III.1, III.2 e III.3, VII.1, VII.2 e VII.3) (Tabelas 4.4. e 4.5.)

Tabela 4.4: Ensaios de traçagem sem colonização dos materiais de enchimento, Fase Experimental III, Séries III.1, III.2 e III.3

Ensaios	Material	Troço da coluna	Q (L/d)	CH ou U ¹⁾ (cm/d)
III.1.1	Solo	TE - P1	0,36	2,34
III.1.2		TE - P2		
III.1.3		TE - BE		
III.1.4		TE - P1	0,94	6,11
III.1.5		TE - P2		
III.1.6		TE - BE		
III.2.1	Fino do solo	TE - P1	0,36	2,34
III.2.2		TE - P2		
III.2.3		TE - BE		
III.2.4		TE - P1	0,94	6,11
III.2.5		TE - P2		
III.2.6		TE - BE		
III.3.1	Areia	TE - P1	0,36	2,34
III.3.2		TE - P2		
III.3.3		TE - BE		
III.3.4		TE - P1	0,94	6,11
III.3.5		TE - P2		
III.3.6		TE - BE		

¹⁾ Carga hidráulica (CH) ou velocidade média aparente de escoamento (U);

Tabela 4.5. Ensaios de traçagem após oito meses de colonização e operação das colunas, Fase Experimental VII, Séries VII.1, VII.2 e VII.3

Ensaios	Material	Troço da coluna	Q (L/h)	CH ou U ¹⁾ (cm/d)
VII.1.1	Solo	TE - P1	0,36	2,34
VII.1.2		TE - P2		
VII.1.3		TE - BE		
VII.1.4		TE - P1	0,94	6,11
VII.1.5		TE - P2		
VII.1.6		TE - BE		
VII.2.1	Fino do solo	TE - P1 ²⁾	0,36	2,34
VII.2.2		TE - P2		
VII.2.3		TE - BE		
VII.2.4		TE - P1 ²⁾	0,94	6,11
VII.2.5		TE - P2 ²⁾		
VII.2.6		TE - BE		
VII.3.1	Areia	TE - P1	0,36	2,34
VII.3.2		TE - P2		
VII.3.3		TE - BE		
VII.3.4		TE - P1	0,94	6,11
VII.3.5		TE - P2		
VII.3.6		TE - BE		

¹⁾ Carga hidráulica (CH) ou velocidade média aparente de escoamento (U);

²⁾ Sem resultados (explicado no Ponto 5.5.3., Capítulo 5).

As Fases experimentais IV e VIII, envolveram a realização de ensaios de sorção em coluna alimentada de forma descontínua e contínua, respectivamente, para avaliar a sorção de cinco metais pesados Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo de 35 dias com diferentes tempos de retenção hidráulicos. Cada Fase envolveu três Séries de ensaios, em que a Série indica o tipo de material de enchimento utilizado (Séries IV.1, IV.2, IV.3, VIII.1, VIII.2 e VIII.3) (Tabelas 4.6 e 4.7.)

Tabela 4.6: Ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados, Fase Experimental IV, Séries IV.1, IV.2 e IV.3

Ensaios	Material	Alimentação	Principais constituintes	Troço da coluna 1)	N.º de Ciclos	Total de amostras
IV.1.1	Solo	Metais Pesados	Cr Cu Ni Pb Zn	TE-P1	10	100
IV.1.2				TE-P2		
IV.1.3				TE-BE		
IV.2.1	Fino do solo			TE-P1		
IV.2.2				TE-P2		
IV.2.3				TE-BE		
IV.3.1	Areia			TE-P1		
IV.3.2				TE-P2		
IV.3.3				TE-BE		

¹⁾ Medição no afluente ou TE (topo do enchimento) e nos três troços monitorizados (TE-P1, TE-P2 e TE-BE).

Tabela 4.7: Ensaios de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados, Fase Experimental VIII - Séries VIII.1, VIII.2 e VIII.3

Ensaios	Material	Alimentação	Principais constituintes	Troço da coluna ¹⁾	N.º de Ciclos	Total de amostras
VIII.1.1	Solo	Metais Pesados	Cr Cu Ni Pb Zn	TE-P1	10	100
VIII.1.2				TE-P2		
VIII.1.3				TE-BE		
VIII.2.1	Fino do solo			TE-P1		
VIII.2.2				TE-P2		
VIII.2.3				TE-BE		
VIII.3.1	Areia			TE-P1		
VIII.3.2				TE-P2		
VIII.3.3				TE-BE		

¹⁾ Medição no afluente ou TE (topo do enchimento) e nos três troços monitorizados (TE-P1, TE-P2 e TE-BE).

As Fases experimentais V e IX envolveram ensaios de biodegradação em coluna alimentada de forma descontínua e contínua, respectivamente, para avaliar a remoção biológica de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄ ao longo de 35 dias com diferentes tempos de retenção hidráulicos. Cada Fase envolveu três Séries de ensaios, em que a Série indica o tipo de material de enchimento utilizado (Séries V.1, V.2, V.3, IX.1, IX.2 e IX.3) (Tabelas 4.8 e 4.9.)

Tabela 4.8: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético, Fase Experimental V, Séries V.1, V.2 e V.3

Ensaios	Material	Alimentação	Principais constituintes	Troço da coluna ¹⁾	N.º de Ciclos	Total de amostras
V.1.1	Solo	Efluente sintético	Acetato ²⁾ N-NH ₄ N-NO ₃ P-PO ₄	TE-P1	10	100
V.1.2				TE-P2		
V.1.3				TE-BE		
V.2.1	Fino do solo			TE-P1		
V.2.2				TE-P2		
V.2.3				TE-BE		
V.3.1	Areia			TE-P1		
V.3.2				TE-P2		
V.3.3				TE-BE		

¹⁾ Medição no afluente ou TE (topo do enchimento) e nos três troços monitorizados (TE-P1, TE-P2 e TE-BE);

²⁾ Fonte de matéria orgânica, determinada como CQO.

Tabela 4.9: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético, Fase experimental IX, Séries IX.1, IX.2 e IX.3

Ensaios	Material	Alimentação	Principais constituintes	Troço da coluna ¹⁾	N.º de Ciclos	Total de amostras
IX.1.1	Solo	Efluente sintético	Acetato ²⁾ N-NH ₄ N-NO ₃ P-PO ₄	TE-P1	10	100
IX.1.2				TE-P2		
IX.1.3				TE-BE		
IX.2.1	Fino do solo			TE-P1		
IX.2.2				TE-P2		
IX.2.3				TE-BE		
IX.3.1	Areia			TE-P1		
IX.3.2				TE-P2		
IX.3.3				TE-BE		

¹⁾ Medição no afluente ou TE (topo do enchimento) e nos três troços monitorizados (TE-P1, TE-P2 e TE-BE);

²⁾ Fonte de matéria orgânica, determinada como CQO.

As Fases experimentais VI e X envolveram ensaios de biodegradação em coluna alimentada de forma descontínua e contínua, respetivamente, para avaliar a remoção biológica de matéria orgânica diversa, N-NH₄, N-NO₃, P-PO₄ e microrganismos patogénicos (tais como, coliformes totais, coliformes fecais e *E. coli*) ao longo de 35 dias com diferentes tempos de retenção hidráulicos. Cada Fase envolveu três Séries de ensaios, em que a Série indica o tipo de material de enchimento utilizado (Séries VI.1, VI.2, VI.3, X.1 X.2 e X.3) (Tabelas 4.10 e 4.11.)

Tabela 4.10: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano, Fase Experimental VI, Séries VI.1, VI.2 e VI.3

Ensaios	Material	Alimentação	Principais constituintes	Troço da coluna ¹⁾	N.º de Ciclos	Total de amostras
VI.1.1	Solo	Efluente urbano	Matéria orgânica diversa N-NH ₄ N-NO ₃ P-PO ₄ Microrganismos patogénicos	TE-P1	10	100
VI.1.2				TE-P2		
VI.1.3				TE-BE		
VI.2.1	Fino do solo			TE-P1		
VI.2.2				TE-P2		
VI.2.3				TE-BE		
VI.3.1	Areia			TE-P1		
VI.3.2				TE-P2		
VI.3.3				TE-BE		

¹⁾ Medição no afluente ou TE (topo do enchimento) e nos três troços monitorizados (TE-P1, TE-P2 e TE-BE).

Tabela 4.11: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano, Fase Experimental X, Séries X.1, X.2 e X.3

Ensaios	Material	Alimentação	Principais constituintes	Troço da coluna ¹⁾	N.º de Ciclos	Total de amostras
X.1.1	Solo	Efluente urbano	Matéria orgânica diversa N-NH ₄ N-NO ₃ P-PO ₄ Microrganismos patogénicos	TE-P1	10	100
X.1.2				TE-P2		
X.1.3				TE-BE		
X.2.1	Fino do solo			TE-P1		
X.2.2				TE-P2		
X.2.3				TE-BE		
X.3.1	Areia			TE-P1		
X.3.2				TE-P2		
X.3.3				TE-BE		

¹⁾ Medição no afluente ou TE (topo do enchimento) e nos três troços monitorizados (TE-P1, TE-P2 e TE-BE).

A Fase experimental XI envolveu ensaios de dessorção em *batch*, após utilização nos ensaios em *batch* e em coluna, para avaliar a capacidade efetiva de retenção de Cr, Cu, Ni, Pb, Zn e P-PO₄ no fino do solo. Esta Fase envolveu cinco Séries de ensaios, em que a Série indica o tipo de ensaio realizado (Séries XI.1, XI.2, XI.3, XI.4, e XI.5) (Tabela 4.12.)

Tabela 4.12: Ensaios de dessorção em *batch*, Fase Experimental XI, Séries XI.1, XI.2, XI.3, XI.4 e XI.5

Ensaios	Tipo	Principais constituintes	Concentrações iniciais (mg/L) e Troço da coluna	N.º de Amostras
XI.1.1	Cinética m = 0,5 g pH = 2 e pH = 6	Cr	1, 5, 10	30
XI.1.2		Cu		
XI.1.3		Ni		
XI.1.4		Pb		
XI.1.5		Zn		
XI.1.6		P-PO ₄ ¹⁾	2, 5, 20	6
XI.2.1	Isotérmicas m = 1,0 g pH = 2 e pH = 6	Cr	1, 5, 10	30
XI.2.2		Cu		
XI.2.3		Ni		
XI.2.4		Pb		
XI.2.5		Zn		
XI.3.1	Isotérmicas m = 0,1 g pH = 2 e pH = 6	Cr	1, 5, 10	30
XI.3.2		Cu		
XI.3.3		Ni		
XI.3.4		Pb		
XI.3.5		Zn		
XI.4.1	Material das colunas em descontínuo pH = 2 e pH = 6	Cr	TE-P1 P1-P2 P2-Areia	6
XI.4.2		Cu		
XI.4.3		Ni		
XI.4.4		Pb		
XI.4.5		Zn		
XI.4.6		P-PO ₄ ¹⁾		
XI.5.1	Material das colunas em contínuo pH = 2 e pH = 6	Cr	TE-P1 P1-P2 P2-Areia	6
XI.5.2		Cu		
XI.5.3		Ni		
XI.5.4		Pb		
XI.5.5		Zn		
XI.5.6		P-PO ₄ ¹⁾		

¹⁾ Determinado apenas para o Fósforo (P-PO₄) (Explicado no Ponto 5.2.4, Capítulo 5).

Na Fase experimental XII, procedeu-se à caracterização dos materiais de enchimento após terem sido utilizados nos ensaios em *batch* e em coluna, para perceber a alteração das características iniciais produzidas pelos vários ensaios realizados. Esta Fase envolveu três Séries de ensaios, em que a Série indica o tipo de material de enchimento utilizado (Séries XII.1, XII.2 e XII.3) (Tabela 4.13.)

Tabela 4.13. Ensaios de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em *batch* e em coluna, Fase XII: Série XII.1, XII.2 e XII.3

Ensaios		Material	Tipo		N.º Amostras
XII.1.1	Densidade das partículas sólidas	Solo	Material das colunas em descontínuo e contínuo	TE-P1 P1-P2 P2-Areia Areia-BE	4
XII.1.2	Permeabilidade, em laboratório				
XII.1.3	pH em H ₂ O e KCl e Capacidade de troca catiónica a pH 7				
XII.1.4	EDS ¹⁾				
XII.1.5	DRX ¹⁾				
XII.2.1	Densidade das partículas sólidas	Fino do solo	Material das colunas em descontínuo e contínuo	TE-P1 P1-P2 P2-Areia Areia-BE	4
XII.2.2	Permeabilidade, em laboratório				
XII.2.3	pH em H ₂ O e KCl e Capacidade de troca catiónica a pH 7				
XII.2.4	EDS ¹⁾				
XII.2.5	DRX ¹⁾				
XII.2.6	Superfície específica				
XII.2.7	FTIR ²⁾		Material da Cinética m = 0,5 g	Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, CQO, N-NH ₄ , N-NO ₃ e P-PO ₄	54
XII.3.1	Densidade das partículas sólidas	Areia	Material das colunas em descontínuo e contínuo	TE-P1 P1-P2 P2-BE	3
XII.3.2	Permeabilidade, em laboratório				
XII.3.3	pH em H ₂ O e KCl e Capacidade de troca catiónica a pH 7				
XII.3.4	EDS ¹⁾				
XII.3.5	DRX ¹⁾				

¹⁾ EDS - Espetroscopia de Energia Dispersiva; DRX - Difração de raios-X;

²⁾ FTIR - Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier.

4.2. Fase experimental I: Ensaios de caracterização dos materiais de enchimento

4.2.1. Considerações sobre a área de estudo e os materiais de enchimento

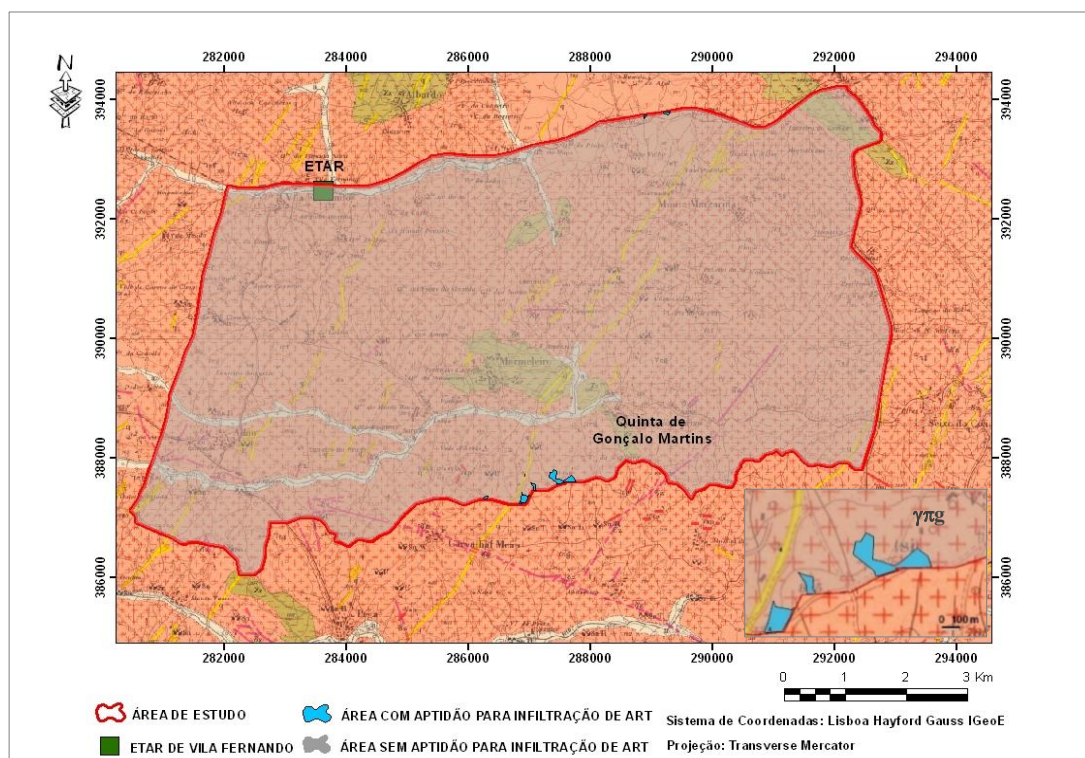
O estudo de Silva (2011) mostra uma área favorável de 6,4 ha (dos 6687,1 ha analisados) para infiltração de águas residuais tratadas no solo, provenientes da ETAR de Vila Fernando (Guarda). Num dos locais selecionados (Quinta de Gonçalo Martins, Guarda) (Figuras 4.1 e 4.2) recolheram-se amostras de solo residual granítico (solo), com o objetivo de perceber se apresenta características favoráveis para remover poluentes e patogénicos de águas residuais tratadas.

A área localiza-se no nordeste da região da Beira Interior, com altitudes que variam entre 710 e 855 m. O clima é continental, com uma precipitação média anual de 780 mm, evapotranspiração média de 700 mm, com um défice de água no período de Junho a Setembro. A temperatura média é de 10,7°C. Na área em estudo, a profundidade do aquífero varia entre 10 a 50 m (Cavaleiro, 2002).

As formações geológicas da área de estudo são essencialmente de natureza granítica, com pequenas manchas xistosas intercaladas, numerosos filões, sobretudo de quartzo e de rochas básicas, e alguns depósitos aluviais (Teixeira *et al.*, 1962). O granito é, no que respeita à composição mineralógica, do tipo monzonítico, de duas micas, com predomínio da biotite. Apresenta, contudo, variedades diferentes quanto à textura (de referir que na área de recolha do solo predomina o granito porfiróide de grão grosseiro a médio - $\gamma\pi g$, sendo constituído por rochas leucomesocráticas, com grandes cristais de feldspato e grão geralmente grosseiro).

Como elementos essenciais contém quartzo, microclina, albite, oligoclase, biotite e moscovite (esta última é tão abundante como a biotite, ultrapassando-a, mesmo, em alguns casos). Os minerais acessórios compreendem a apatite, magnetite, zircão, sendo a caulinite, a clorite e a sericite os mais abundantes minerais secundários. No geral a rocha encontra-se alterada à superfície e, em muitos casos, arenizada com espessura considerável (Teixeira *et al.*, 1962).

De acordo com Cavaleiro (1994) e Carvalho (2009) é um material classificado como W5 (ISRM, 1981) em termos do estado de alteração (granito decomposto), não reagindo ao martelo de Schmidt, tratando-se já de um solo residual.



A amostra de solo foi recolhida a uma profundidade de cerca de 0,5 m, tendo sido posteriormente transportada para o Laboratório de Solos do Departamento de Engenharia Civil e Arquitetura (DECA) da Universidade da Beira Interior (UBI), onde foi espalhada numa bancada para secagem natural (Figuras 4.3-a) e b)).

Para este trabalho de investigação, para além do solo (Figura 4.4-a), usou-se a fração inferior a 0,075 mm, extraída do solo (fino do solo) (Figura 4.4-b) e uma areia de rio (areia) (Figura 4.4-c) utilizada na tese de doutoramento de Fael (2007).



Figura 4.3: a) Processo de decapagem para recolha da amostra de solo, num dos locais seleccionados, para infiltração de águas residuais tratadas; b) Secagem, em laboratório, da amostra de solo



Figura 4.4: Amostras de a) solo, b) fino do solo e c) areia

Os ensaios laboratoriais aos materiais de enchimento foram realizados no Laboratório de Solos do DECA da UBI, no Centro de Ótica da UBI, no Laboratório de Química da UBI, no Laboratório de Materiais do Departamento de Eletromecânica da UBI, no Laboratório de Geotecnia da ESTiG do IPB, no Laboratório de Análises de Solos e Plantas da ESA do IPB e no Departamento de Geologia da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Para o fino do solo e areia foram também determinadas algumas propriedades de interesse para o estudo, de acordo com a metodologia utilizada no solo.

4.2.2. Ensaios de identificação. Classificação do solo

4.2.2.1. Granulometria

A análise granulométrica do solo foi realizada pelo método de peneiração seguindo a Esp. LNEC E 239 (1970) e a análise do fino do solo foi realizada pelo método de sedimentação seguindo a Esp. LNEC E 196 (1966). Procedeu-se ainda à determinação dos volumes diferencial e cumulativo do fino do solo em função do tamanho das partículas, recorrendo ao analisador de partículas *Coulter LS200* (Figura 4.5-a)). Durante o uso deste equipamento, o mesmo foi regularmente calibrado recorrendo-se a micro-esferas padrão de vidro. Antes de cada análise foram sempre executados os procedimentos de auto-lavagem, para o controlo de impurezas; medida dos “offsets”, para a calibração da luminosidade residual dos sensores, auto-alinhamento do “laser” e medida dos “backgrounds”, para a contabilização das eventuais bolhas de ar no circuito. As análises foram sempre realizadas com a bomba de circulação a 95% da potência máxima e com a sonda emissora de ultra-sons em funcionamento na potência máxima.

Da curva granulométrica do solo, foram retiradas algumas grandezas que fornecem informações muito úteis sobre o solo, nomeadamente os diâmetros D_{10} , D_{30} , D_{50} e D_{60} , o coeficiente de uniformidade (C_u) e o coeficiente de curvatura (C_c). O analisador de partículas *Coulter LS200* forneceu os diâmetros efetivos para o fino do solo, tendo também sido obtidos para a areia a partir da curva granulométrica determinada por Fael (2007).

4.2.2.2. Limites de consistência ou de Atterberg

Foram determinados o limite de liquidez (w_L) e o limite de plasticidade (w_P) para o solo, seguindo a NP 143 (1969). Com base nos valores obtidos para o índice de plasticidade (I_P) e da (fração < 2 μm) determinou-se a atividade da argila (A_t), parâmetro este que fornece uma indicação da maior ou menor influência da fração argilosa nas propriedades do solo (Skempton, 1953).

O solo foi classificado segundo a Classificação Unificada, seguindo a norma ASTM D 2487 (1985).

4.2.3. Ensaios de caracterização física

4.2.3.1. Teor em água, pesos volúmcicos, densidade das partículas sólidas, índice de vazios, porosidade, permeabilidade e superfície específica

Para o solo, o teor em água (w) foi determinado seguindo a NP 84 (1965). O peso volúmcico (γ) foi determinado usando o extrator de amostras, seguindo o procedimento de Cavaleiro (2001) e o peso volúmcico seco (γ_d), o índice de vazios (e) e a porosidade (n), recorrendo às relações presentes na Tabela 2.4 (*Capítulo 2*). Para determinação da densidade das partículas sólidas (G_s) recorreu-se ao método do picnómetro (NP 83: 1965). Utilizou-se a mesma metodologia para determinação da porosidade e densidade das partículas sólidas do fino do solo e da areia. A permeabilidade do solo foi determinada “*in situ*” utilizando o permeâmetro de Guelph da UBI e em laboratório, utilizando o permeâmetro de carga constante, com a metodologia descrita em Cavaleiro (2001). A permeabilidade da areia foi determinada em laboratório, utilizando o procedimento semelhante ao do solo e para o fino do solo, utilizou-se o ensaio edométrico (ISO/TS 17892-5 (2004)).

A superfície específica do fino do solo foi determinada recorrendo ao equipamento *Coulter*, conforme mencionado no *Ponto 2.5.2.3, Capítulo 2*. Tal procedimento foi também usado por Abrantes (2013) e Dias (2014) para solos residuais graníticos e por Nepomuceno (2005) para fíler granítico (diâmetro < 0,075 mm).

4.2.4. Ensaios de caracterização mineralógica e físico-química

4.2.4.1. Análise mineralógica por difração de raios-X (DRX)

A composição mineralógica qualitativa dos três materiais de enchimento foi determinada através de Difração de Raios-X (DRX), com um equipamento Rigaku, modelo DMAXIII (EUA).

A mineralogia da fração argilosa (fração < 2 μm), foi determinada por difração de raios-X (DRX) utilizando um difractómetro Philips Analytical X-Ray B.V., composto por um controlador PW 3710 mpd/00 e por um gerador de alta tensão PW 1830, P, operando a 40 KV e 30 mA com uma ampola de cobre (radiação Cu $K\alpha$). Foram realizados três difractogramas diferentes, um com a amostra normal (fração < 2 μm), um segundo após exposição dessa amostra durante 24 horas a uma atmosfera saturada de vapor de etileno-glicol (amostra glicolada) e um terceiro ao material resultante de expor a preparação original a uma temperatura de 520°C entre 12 e 16 horas (amostra queimada).

O objetivo destes dois difractogramas adicionais é obter dados complementares ao difractograma normal que mostrem inequivocamente a presença de argilas expansivas (no caso da amostra glicolada), e de estruturas planares ligadas na perpendicular ao achatamento dos cristais por ligações de hidrogénio (amostra queimada). Ensaiou-se ainda um método de estimativa semi-quantitativa das abundâncias relativas dos vários tipos de filossilicatos presentes, baseado nas áreas dos picos 001 medidos no difractograma glicolado, devidamente escaladas por um fator semi-empírico que exprime o poder refletante estimado para cada tipo de minerais, tal como usado por Dias (1998).

4.2.4.2. Análise morfológica e microestrutural por microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

Para a análise morfológica e microestrutural dos três materiais de enchimento, foi utilizado o Microscópio Eletrónico de Varrimento (SEM) (Hitachi, modelo S-2700; RONTEC, EUA).

4.2.4.3. Identificação espectral de elementos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A composição química (análise em óxidos e elementar), dos três materiais de enchimento, foi determinada com o Espetrómetro de Energia Dispersiva (EDS) que se encontra acoplado ao SEM.

4.2.4.4. Análise estrutural por espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Relativamente ao fino do solo, foram registados os espectros de infravermelho utilizando um Espetrómetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), marca Nicolet, modelo iS10, da Thermo Scientific (Figura 4.5-b). As aquisições dos espectros foram obtidas diretamente das amostras em pó com a aplicação de 16 scan com a resolução de 4 cm^{-1} na gama $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$.

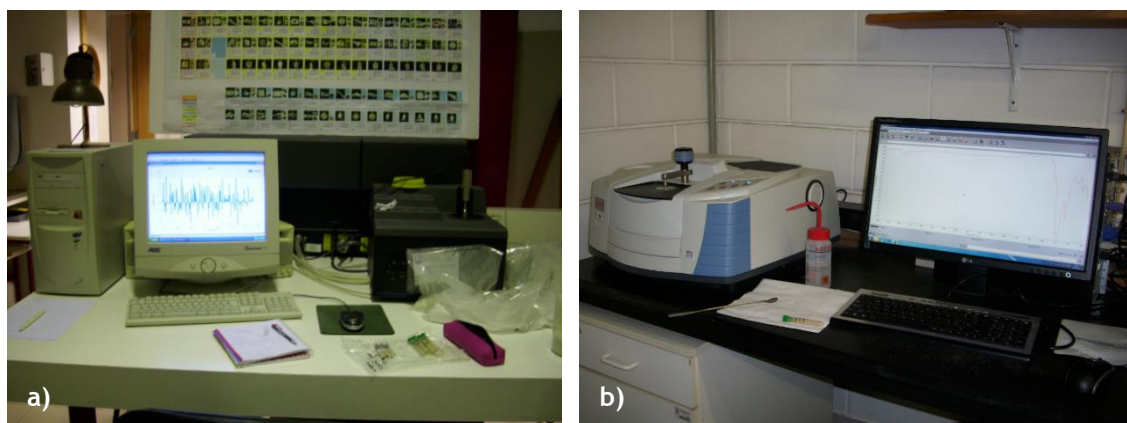


Figura 4.5: a) Analisador de partículas *COULTER* LS 200; b) Espetrómetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

4.2.4.5. Capacidade de troca catiónica, matéria orgânica e pH do solo

A capacidade de troca catiónica dos três materiais de enchimento foi determinada, pelo método do acetato de amónio tamponizado a pH 7, descrito em Houba *et al.* (1995). A matéria orgânica foi determinada pelo método de Walkley-Black, descrito por Nelson e Sommers (1996) e o pH do solo, determinado em H₂O e KCl pelo método potenciométrico, em suspensão (solo: água, 1:2,5), descrito por Van Reeuwijk (2002).

4.3. Instalação laboratorial

4.3.1. Descrição dos filtros e dos meios de enchimento

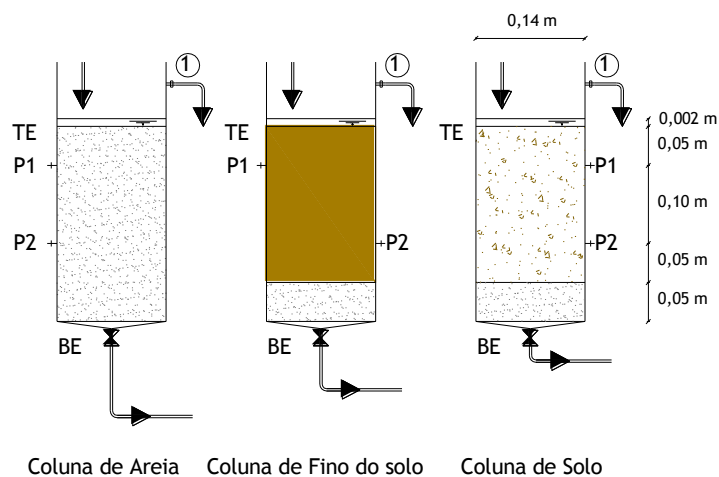
Para a realização das Fases experimentais III, IV, V, VI, VII, VIII, IX e X, foi utilizado um protótipo laboratorial, constituído por três colunas em acrílico (filtros que simulam a infiltração de ART no solo ou em estruturas de filtração para afinação de ART), verticais de fluxo descendente, de secção circular, com 42 cm de altura por 14 cm de diâmetro (Figuras 4.6, 4.7, 4.8 e 4.9). Utilizaram-se 3 tomas para amostragem (P1, P2 e BE (efluente ou base do enchimento)) e foram recolhidas amostras no afluente ou topo do enchimento (TE).

Na coluna de solo, o meio de enchimento ocupou uma altura total de 25 cm, sendo constituído por duas camadas distintas: uma superior com 20 cm, constituída por solo e uma inferior com 5 cm, constituída por areia. A coluna de fino do solo foi semelhante à de solo, mas em vez deste, foi preenchida com a fração fina extraída do mesmo (fração < 0,075 mm). Na coluna de areia, este material ocupou uma altura total de 25 cm. As características de identificação, físicas, mineralógicas e químicas dos três materiais de enchimento, encontram-se descritas no

Ponto 5.1, Capítulo 5. Na Tabela 4.14, são apresentadas as características dos três troços das colunas (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) que foram monitorizados.

Tabela 4.14: Características das três colunas (solo, fino do solo e areia)

Colunas	Secção da coluna	Altura do enchimento (h_e) (m)	Massa do enchimento (m_e) (g)	Área superficial (A_s) (m^2)	Área útil (A_u) (m^2)	Volume total (V_t) (L)	Volume útil (V_u) (L)
Solo	TE - P1	0,05	1116,85	0,0154	0,0059	0,77	0,30
	TE - P2	0,15	3350,55			2,31	0,89
	TE - BE	0,20	4467,40			3,85	1,48
		0,05	891,4				
Fino do solo	TE - P1	0,05	897,03		0,0074	0,77	0,37
	TE - P2	0,15	2691,08			2,31	1,11
	TE - BE	0,20	3588,10			3,85	1,85
		0,05	891,4				
Areia	TE - P1	0,05	1255,18		0,0063	0,77	0,32
	TE - P2	0,15	3765,53			2,31	0,95
	TE - BE	0,25	5912,10			3,85	1,58



Legenda:

1- Descarga de emergência

TE - Afluente ou Topo do enchimento

BE - Efluente ou Base do enchimento

P1 e P2 - Pontos de recolha de amostras

Solo residual granítico

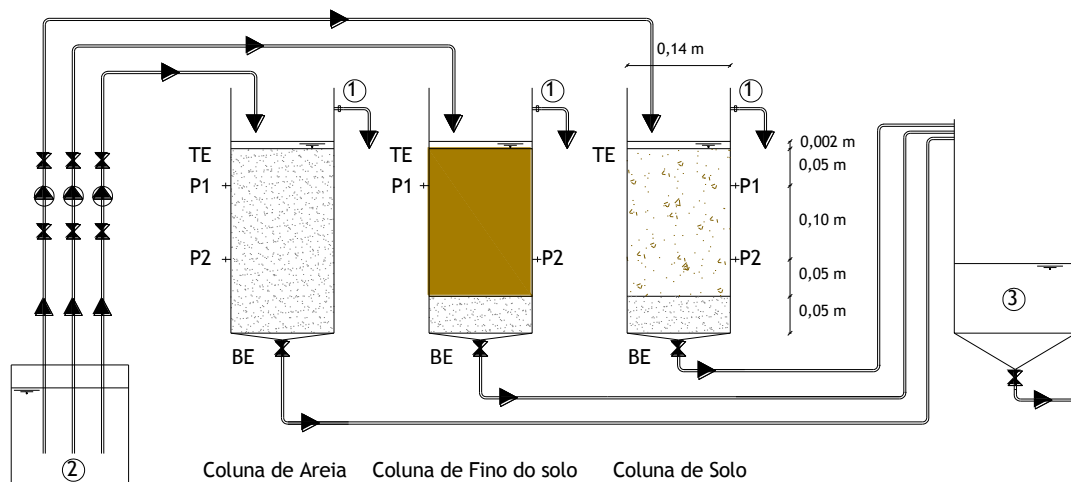
Fino do solo (fração < 0,075 mm)

Areia de rio

Figura 4.6: Representação esquemática dos filtros para realização dos ensaios em descontínuo (Fases experimentais IV, V e VI)



Figura 4.7: Filtros em operação nos ensaios em descontínuo (Fases experimentais IV, V e VI)



Legenda:

- 1- Descarga de emergência
- 2- Reservatório de alimentação
- 3- Reservatório de descarga

- TE - Afluente ou Topo do enchimento
- BE - Efluente ou Base do enchimento
- P1 e P2 - Pontos de recolha de amostras

- ⦿ Bomba peristáltica
- ✕ Válvula de seccionamento

- Solo residual granítico
- Fino do solo (fração < 0,075 mm)
- Areia de rio

Figura 4.8: Representação esquemática dos filtros para realização dos ensaios em contínuo (Fases experimentais III, VII, VIII, IX e X)



Figura 4.9: Filtros em operação nos ensaios em contínuo (Fases experimentais III, VII, VIII, IX e X)

Optou-se por uma altura de 20 cm de solo, porque, de acordo com Essandoh *et al.* (2011), a remoção mais significativa de poluentes ocorre nos primeiros 10 cm de solo, tendo essa altura sido duplicada para avaliar a remoção de carga residual numa profundidade maior. A altura da lâmina líquida (h_{LL}) para o meio de enchimento ficar todo submerso foi de ± 2 mm, acima do topo do enchimento (TE). A camada inferior de areia foi prevista como um meio para a proteção da camada superior, de forma a evitar a saída de finos e perturbação do escoamento, junto à saída.

4.4. Fases experimentais II, IV e VIII: Ensaio de sorção em *batch* e em coluna

Na Fase experimental II, pretendeu-se, com a realização dos ensaios de sorção em *batch*, avaliar o potencial do fino do solo em remover metais pesados (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn), os quais foram selecionados pelo facto de serem os que apresentavam uma concentração mais elevada numa monitorização realizada por Silva (2011), e ainda matéria orgânica e nutrientes (formas de azoto e fósforo) comuns em águas residuais tratadas. Nas Fases experimentais IV e VIII pretendeu-se avaliar a remoção de metais pesados utilizando três colunas laboratoriais (Figuras 4.6 a 4.9, respetivamente), em que a razão, material de enchimento/líquido foi mais elevada do que nos ensaios da Fase experimental II.

4.4.1. Fase experimental II: Ensaio de sorção em *batch*

Os ensaios desta Fase experimental dividiram-se em 4 séries (Séries II.1, II.2, II.3 e II.4). Os ensaios das Séries II.1 e II.4 tiveram como objetivo determinar a eficiência de remoção (ER), taxa de sorção (q_s) de metal, matéria orgânica e nutrientes por massa de solo fino e o ajustamento paramétrico de dados para a determinação do modelo da cinética de reação. Os ensaios das Séries II.2 e II.3, pretenderam determinar o ajustamento paramétrico dos resultados a modelos de isotérmicas de sorção. Os resultados dos ensaios das Séries II.1 e II.4, foram utilizados também para as isotérmicas de sorção.

Para os ensaios de sorção em *batch* com metais pesados (Séries II.1, II.2 e II.3), foram utilizadas soluções concentradas de 1 g/L de cromato de potássio (K_2CrO_4), sulfato de cobre ($CuSO_4$), cloreto de níquel ($NiCl_2$), nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e cloreto de zinco ($ZnCl_2$), com o objetivo de estudar o comportamento dos iões metálicos Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , respetivamente, que são as formas que ficam em solução. A referência à remoção de crómio ou Cr, cobre ou Cu, níquel ou Ni, chumbo ou Pb e zinco ou Zn, vai estar associada àqueles cinco iões.

Nos ensaios de sorção em *batch* com matéria orgânica e nutrientes comuns numa água residual tratada, foram utilizadas soluções concentradas de 80 g/L de acetato de sódio ($CH_3COONa \cdot 3H_2O$), 20 g/L de cloreto de amónio (NH_4Cl), 20 g/L de nitrato de potássio (KNO_3) e 20 g/L de hidrogeno fosfato di-potássico ($K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$), para estudar o comportamento dos iões acetato (CH_3COO^-), NH_4^+ , NO_3^- e PO_4^{3-} , respetivamente, que são as formas que ficam em solução. A referência à remoção de matéria orgânica (determinada como CQO), amónio ou azoto amoniacal (N- NH_4), nitrato ou azoto nítrico (N- NO_3) e fosfato (P- PO_4), vai estar associada àqueles quatro iões.

4.4.1.1. Estudo da cinética de reação

Para o estudo da cinética de reação com metais pesados (Série II.1), foram utilizadas soluções aquosas de K_2CrO_4 , $CuSO_4$, $NiCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ e $ZnCl_2$, diluídas das soluções concentradas, com as seguintes concentrações teóricas (C_i): 0, 1, 2,5, 5, 7,5 e 10 mg/L. Colocaram-se, em 6 recipientes de vidro de 500 mL, amostras de 0,5 g de fino do solo. A cada recipiente foram adicionados 200 mL de solução aquosa de metal com as concentrações de equilíbrio entre solutos (metais) e sorvente (fino do solo). Os recipientes foram agitados durante 24 horas, tendo sido retirados 5 mL de amostra líquida aos tempos 0, 0,25, 0,75, 2, 5, 11 e 24 horas e registados os valores de pH e temperatura. A amostra líquida foi utilizada para determinar a concentração de metal.

No estudo da cinética de reação com matéria orgânica (determinada como CQO), amônio, nitrato e fosfato (Série II.4), foram utilizadas soluções aquosas de $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , KNO_3 e $\text{K}_2\text{HPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, diluídas das soluções concentradas, com as seguintes concentrações teóricas (Ci): 0, 75, 100, 150 e 300 mg/L (Ensaio II.4.1), 0, 5, 10, 20, 30 e 50 mg/L (Ensaio II.4.2) e 0, 2, 5, 10, 15 e 20 mg/L (Ensaio II.4.3 e II.4.4). O procedimento experimental foi idêntico ao da Série II.1, apenas tendo sido substituída a solução. A quantidade de fino do solo foi também de 0,5 g.

4.4.1.2. Estudo das isotérmicas de sorção

Para o estudo das isotérmicas de sorção com metais pesados (Séries II.2 e II.3), foram utilizadas soluções aquosas de K_2CrO_4 , CuSO_4 , NiCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e ZnCl_2 , diluídas das soluções concentradas, com as seguintes concentrações teóricas (Ci): 0, 1, 5 e 10 mg/L. Colocaram-se, em 4 recipientes de vidro de 500 mL, amostras de 0,1 g (Série II.3) e 1,0 g (Série II.2) de fino do solo. A cada recipiente foram adicionados 200 mL de solução aquosa de metal com as concentrações de equilíbrio entre solutos (metais) e sorvente (fino do solo). Os recipientes foram agitados durante 24 horas, tendo sido retirados 5 mL de amostra líquida aos tempos 0 e 24 horas e registados os valores de pH e temperatura. A amostra líquida foi utilizada para determinar a concentração de metal.

Foram ainda determinadas as isotérmicas de sorção a partir dos resultados dos ensaios da Série II.1 (metais) e determinadas a partir dos resultados dos ensaios da Série II.4 (apenas para o fosfato).

▪ Equipamento experimental e métodos analíticos

O equipamento experimental utilizado na Fase experimental II, consistiu num agitador mecânico (Figura 4.10) Flask Shaker SF1 da Stuart Scientific (Inglaterra) (Figura), o qual foi calibrado de modo a promover uma rotação constante e igual a 120 oscilações por minuto, tal como utilizado por Ruan e Gilkes (1995). Para medição do pH e temperatura (Fases experimentais II e nas seguintes IV e VIII) foi utilizada uma sonda Sem Tix 41 ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i, ambos da marca WTW (Alemanha). A determinação de metais foi efetuada através de um espectrofotómetro de absorção atómica GBC-906 (Austrália), de acordo com a norma ISO 15586:2003. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Saneamento Ambiental (LSA) da UBI.



Figura 4.10: Equipamento utilizado nos ensaios de sorção em *batch* (Fase experimental II)

4.4.2. Fase experimental IV: Ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados

Para os ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados (Fase experimental IV), foram utilizadas as soluções sintéticas de K_2CrO_4 , $CuSO_4$, $NiCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ e $ZnCl_2$, da Fase experimental II. A solução de alimentação, preparada semanalmente para os vários ciclos, incluiu soluções sintéticas dos cinco metais (Cr, Cu, Ni, Pb e Zn) com concentração de 5 mg/L para cada metal. A operação dos filtros foi realizada em modo descontínuo, incluindo fases de enchimento com a solução de alimentação (Figura 4.11), reação durante 3,5 dias, drenagem e recolha de amostras para análise (ciclo de enchimento-reação-drenagem), tal como sugerido por Opoku (2007). Os volumes necessários para os enchimentos ficarem submersos foram de aproximadamente (V_u de 1,48 L, coluna de solo, V_u de 1,85 L, coluna de fino do solo e V_u de 1,58 L, coluna de areia). Os pesos dos materiais de enchimento são apresentados na Tabela 4.14. Cada ensaio teve a duração de 10 ciclos de enchimento-reação-drenagem, totalizando 35 dias.

Foram recolhidas amostras da solução de alimentação, no afluente ou topo do enchimento (TE), nos pontos de amostragem P1, P2 e no efluente ou base do enchimento (BE), para determinação experimental do pH, temperatura e concentração inicial e final de cada metal.



Figura 4.11: Enchimento dos filtros com solução de metais pesados para os ensaios em descontínuo (Fase experimental IV)

4.4.3. Fase experimental VIII: Ensaios de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados

Nos ensaios de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados (Fase experimental VIII), foram utilizadas as mesmas soluções sintéticas das Fases experimentais II e IV, tendo a operação dos filtros alterado para alimentação em contínuo.

A preparação do afluente, com concentrações iguais às da Fase experimental IV, foi realizada para vários dias em função do caudal de operação. O sistema de alimentação das colunas incluía um sistema de tubos em Ismaprene de diâmetro variável, válvulas antirretorno e uma bomba peristáltica ISMATEC MCP CA4 (Suíça) para enviar o afluente para a entrada de cada leito filtrante, com o caudal, carga hidráulica e tempos de retenção hidráulicos que constam na Tabela 4.15 e estão de acordo com os valores utilizados por *Jellali et al.* (2009).

Tabela 4.15: Caudal, carga hidráulica e tempos de retenção hidráulicos teóricos

Colunas	Secção da coluna	Altura do enchimento (h_e) (m)	Caudal (Q) (L/d)	Carga hidráulica (CH) (cm/d)	Tempo de retenção hidráulico (teórico) (τ) (d)
Solo	TE - P1	0,05	0,36 ¹⁾	2,34	0,8
	TE - P2	0,15			2,5
	TE - BE	0,20			4,1
		0,05			
Fino do solo	TE - P1	0,05			1,0
	TE - P2	0,15			3,1
	TE - BE	0,20			5,1
		0,05			
Areia	TE - P1	0,05			0,9
	TE - P2	0,15			2,6
	TE - BE	0,25			4,4

¹⁾ Para os ensaios em contínuo, foi utilizado o caudal mais baixo, de 0,36 L/d.

Tal como nos ensaios em descontínuo, foram recolhidas amostras da solução de alimentação, no afluente ou topo do enchimento (TE), nos pontos de amostragem P1, P2 e no efluente ou base do enchimento (BE), a cada 3,5 dias, para determinação do pH, temperatura e concentração inicial e final de cada metal. De referir que, embora seja um ensaio em contínuo, as amostras foram recolhidas, em média, a cada 3,5 dias, considerando esse tempo como sendo um ciclo.

4.5. Fases experimentais III e VII: Ensaio de traçagem

Os ensaios de traçagem foram realizados em duas Fases, nomeadamente a Fase III (sem colonização dos materiais de enchimento) e a Fase VII (após oito meses de colonização e operação das colunas), englobando cada Fase, três Séries de ensaios (III.1, III.2, III.3, VII.1, VII.2 e VII.3) tal como apresentado nas Tabelas 4.4 e 4.5. Pretendeu-se com estes ensaios estudar a influência da variação da carga hidráulica e do tempo de operação das colunas nas características hidrodinâmicas do escoamento em troços com alturas diferentes.

Cada uma das Séries englobou seis ensaios realizados nos troços entre o topo do enchimento (TE) e as tomas P1, P2 e base do enchimento (BE), com 5 cm, 15 cm e 25 cm, respetivamente. Utilizaram-se os caudais de 0,36 L/d (0,015 L/h) e 0,94 L/d (0,039 L/h), aos quais correspondem cargas hidráulicas ou velocidades médias aparentes de escoamento de 2,34 cm/d e 6,11 cm/d, respetivamente. Este intervalo de velocidades é adequado para a infiltração de águas residuais tratadas neste tipo de materiais de enchimento (as referidas velocidades foram previamente testadas em laboratório), estando de acordo com os tipos de velocidades observados por

Eliasson (2002), Jellali *et al.* (2009) e Pavelic *et al.* (2011) em materiais de enchimento similares.

Os ensaios foram realizados com alimentação em contínuo e com o solo submerso. Os ensaios da Fase III foram realizados imediatamente após o enchimento das colunas, após ter sido atingido o estado de equilíbrio do nível de água nas colunas. Os ensaios da Fase VII foram realizados aproximadamente oito meses após as colunas terem sido submetidas a ensaios de infiltração com metais pesados, matéria orgânica diversa, formas de azoto e fósforo e microrganismos patogénicos.

Utilizou-se a técnica de estímulo por injeção discreta de um pequeno volume (V_i) de traçador (solução de Blue Dextran (BD) com concentração de 3000 mg/L), também utilizada nos estudos de Albuquerque (2003), Albuquerque e Santana (2004), Albuquerque *et al.* (2004), Silva (2013) e Abrantes (2013). A injeção do traçador foi efetuada no topo do leito (Figuras 4.12 a), b), c-1), c-2) e c-3)), sobre a lâmina líquida, tendo sido utilizados 20 mL de solução de Blue Dextran, como recomendado por Santamaria *et al.* (1999). A este volume de injeção corresponde cerca de 60 mg de *Azul Dextran*, que constitui a massa inicial de traçador (M_0). As respostas foram avaliadas pela variação da absorvância a 610 nm, medida num espectrofotómetro de visível Cadas 50, com tecnologia de raio de referência (RBT), da HACH LANGE (Alemanha). As absorvâncias foram posteriormente convertidas em concentrações de Blue Dextran através da respetiva curva de calibração (Anexo III.2).



Figura 4.12: Ensaios de traçagem: a) Injeção de traçador, b) Colunas após injeção do traçador, c) Topo das colunas após injeção de traçador (c-1) solo, c-2) fino do solo e c-3) areia)

No início de cada experiência, registou-se a absorvância residual em cada ponto de amostragem para posteriormente ser descontada aos valores das amostras. A recolha de amostras decorreu até se observarem valores de absorvância iguais às dos valores residuais.

4.6. Fases experimentais V, IX, VI e X: Ensaios de biodegradação em coluna

Os ensaios de biodegradação em coluna foram realizados em quatro fases experimentais. Nas fases experimentais V (ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético) e IX (ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético) pretendeu-se avaliar a capacidade dos três materiais de enchimento (solo, fino do solo e areia) para a remoção biológica de acetato (fonte de matéria orgânica, determinada como CQO), N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄ ao longo de 35 dias.

Nas fases experimentais VI (ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano) e X (ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano) pretendeu-se também, avaliar a capacidade dos três materiais de enchimento (solo, fino do solo e areia) para a remoção biológica de matéria orgânica diversa, N-NH₄, N-NO₃, P-PO₄ e microrganismos patogénicos (coliformes totais, coliformes fecais e *E. coli*), ao longo de 35 dias.

Nas Fases experimentais V e VI o tempo de retenção hidráulico foi de 3,5 dias e nas Fases experimentais IX e X, o caudal, carga hidráulica e tempos de retenção hidráulicos, são os que constam na Tabela 4.15. Em todas as fases, a razão, material de enchimento/líquido foi mais elevada do que nos ensaios da Fase experimental II.

4.6.1. Fase experimental V: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético

Nos ensaios de biodegradação da Fase experimental V foi utilizado um efluente sintético, tal como usado por Albuquerque (2003), Bandeiras (2009), Oliveira (2008) e Silva (2013), que incluiu como fonte de carbono, o acetato de sódio tri-hidratado (CH₃COONa*3H₂O), como fontes de azoto, o cloreto de amónio (NH₄Cl) e o nitrato de potássio (KNO₃), como fonte de fósforo, o hidrogeno fosfato di-potássico tri-hidratado (K₂HPO₄*3H₂O), soluções de oligoelementos, cloreto de ferro, sulfato de magnésio e cloreto de cálcio, de acordo com as proporções base e composição indicadas na Tabela 4.16. A aplicação das proporções indicadas garantiu a manutenção de uma relação mínima entre o carbono e os nutrientes azoto e fósforo, indispensável para a atividade microbiológica.

As soluções de acetato de sódio, cloreto de amônio, nitrato de potássio e hidrogeno fosfato di-potássico foram preparadas de forma concentrada, sendo diluídas de acordo com as cargas pretendidas. As cargas utilizadas foram semelhantes às observadas por Amado (2007), até 150 mg/L de CQO, 30 mg/L de N-NH₄, 10 mg/L de N-NO₃ e 10 mg/L de P-PO₄, que acabam por ser típicas de efluentes urbanos de tratamento secundário (*i.e.* de águas residuais tratadas).

Tabela 4.16: Soluções usadas na preparação da solução de alimentação nos ensaios das Fases experimentais V e IX

Solução	Composição	Concentração (g/L)	Volume usado na alimentação (mL/L)
Sulfato de magnésio	MgSO ₄ *7H ₂ O	22,50	1
Cloreto de cálcio	CaCl ₂ *2H ₂ O	36,43	1
Cloreto de ferro (III)	FeCl ₃ *6H ₂ O	0,25	1
Oligoelementos	MnSO ₄ *4H ₂ O	0,04	1
	H ₃ BO ₃	0,06	
	ZnSO ₄ *7H ₂ O	0,04	
	EDTA	0,0555	
	FeCl ₃ *6H ₂ O	0,0445	
	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ *4H ₂ O	0,032	
Acetato de sódio (80 g/L de C)	CH ₃ COONa*3H ₂ O	453,60	1,45
Cloreto de amônio (20 g/L de N)	NH ₄ Cl	76,41	1,5
Nitrato de potássio (20 g/L de N)	KNO ₃	144,3	0,7
Hidrogeno fosfato di-potássico (20 g/L de P)	K ₂ HPO ₄ *3H ₂ O	147,1	0,7

A solução de alimentação (afluente) era preparada no dia de cada alimentação do ciclo para evitar a sua biodegradação. Antes de se iniciar a Fase Experimental V, os filtros foram cobertos com panos pretos para evitar a fotodegradação (Figura 4.13).



Figura 4.13: Filtros em operação nos ensaios de biodegradação

Utilizaram-se os filtros descritos no *Ponto 4.3.1* e as cargas que constam na Tabela 4.16. As amostras foram recolhidas, a cada 3,5 dias, à entrada (afluente ou TE (topo de enchimento)), P1, P2 e efluente ou BE (base de enchimento) para medição de pH, temperatura e determinação da CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$. Assim, avaliou-se a remoção de matéria orgânica (com base na variação da CQO), de azoto (com base na variação de amónio e nitrato) e de fósforo (com base na variação de fosfato) ao longo dos filtros e no tempo. O tempo de retenção hidráulico foi de 3,5 dias.

4.6.2. Fase experimental IX: Ensaio de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético

Nos ensaios de biodegradação da Fase experimental IX, foi utilizada uma solução sintética semelhante à da Fase experimental V. A operação dos filtros foi semelhante à descrita no *Ponto 4.4.3*, para a Fase experimental VIII. A preparação do afluente, com concentrações idênticas à da Fase experimental V, foi realizada em vários dias em função do caudal de operação. O sistema de alimentação dos filtros é igual ao descrito na Fase experimental VIII.

Foram recolhidas amostras do afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), a cada 3,5 dias, para análise e determinação das respectivas concentrações iniciais e finais, medição de pH e temperatura e determinação da CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$, totalizando 35 dias (10 ciclos). Os tempos de retenção hidráulicos teóricos são os referidos no *Ponto 4.4.3*, para a Fase experimental VIII.

4.6.3. Fase experimental VI: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano

Nos ensaios das Fases experimentais VI e X, foi utilizada uma água residual tratada proveniente da ETAR de Vila Fernando (Guarda), cujos resultados de uma monitorização de um ano foram apresentados por Silva (2011), apresentando-se as principais características na Tabela 4.17.

A ETAR de Vila Fernando está incluída no sistema Multimunicipal de saneamento do Alto Zêzere e Côa e localiza-se nas proximidades de Vila Fernando. Foi dimensionada para um horizonte de 40 anos e entrou em funcionamento em Abril de 2007 (Santos, 2010). É constituída pelos níveis de tratamento preliminar (um canal de grades com desarenador gravítico de secção rectangular e um medidor de caudal do tipo Venturi), primário (um tanque Imhoff de secção circular) e secundário (dois leitos de macrófitas em paralelo) (Figura 4.14 - a, b). A descarga do efluente tratado é realizada num afluente do Rio Noéme. As lamas, depois de digeridas do tanque Imhoff, são descarregadas por pressão hidrostática em leitos de secagem para a sua desidratação final.

Tabela 4.17: Características das águas residuais tratadas da ETAR de Vila Fernando (2008-2009)

Parâmetros	Afluente ⁽¹⁾	Efluente ⁽¹⁾ (Águas residuais tratadas)
Caudal (m ³ /d)	58,9 ± 26,0	-
Temperatura (°C)	15,6 - 3,8	15,3 - 3,9
pH	6,2 - 7,3	6,3 - 7,7
CE (dS/m)	0,22 ± 0,02	0,22 ± 0,02
CBO ₅ (mg/L)	105,7 ± 32,1	27,4 ± 7,2
CQO (mg/L)	265,2 ± 79,8	83,9 ± 13,0
SST (mg/L)	64,0 ± 19,2	27,1 ± 18,3
N-NH ₄ (mg/L)	60,3 ± 5,8	54,4 ± 7,4
N-NO ₃ (mg/L)	1,7 ± 1,5	0,8 ± 0,5
NT (mg/L)	74,2 ± 16,1	60,7 ± 13,8
PT (mg/L)	9,5 ± 2,2	6,9 ± 1,3
Na (mg/L)	110,9 ± 14,4	118,7 ± 11,4
Mg (mg/L)	0,23	0,21
Ca (mg/L)	19,5 ± 2,4	23,6 ± 3,1
K (mg/L)	30,2 ± 4,6	28,4 ± 5,3
Cl (mg/L)	83,7 ± 31,3	79,5 ± 32,5
B (mg/L)	<0,02	<0,02
Cd (mg/L)	<0,02	<0,02
Cr (mg/L)	1,1 ± 0,2	<0,1
Cu (mg/L)	0,05 ± 0,01	0,01 ± 0,00
Ni (mg/L)	0,23 ± 0,04	0,05 ± 0,01
Pb (mg/L)	0,03 ± 0,01	<0,01
Zn (mg/L)	0,01 ± 0,00	< 0,01
CT (NMP/100 mL)	1,79 × 10 ⁷ ± 1120	1,95 × 10 ⁶ ± 980
CF (NMP/100 mL)	3,78 × 10 ⁶ ± 458	6,91 × 10 ⁵ ± 652
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	5,02 × 10 ⁶ ± 879	1,05 × 10 ⁴ ± 540
OH (nº ovos 10 L ⁻¹)	<10	<10

⁽¹⁾ Média e intervalo de confiança (calculado para um nível de confiança de 95% e o seguinte número de amostras: 40 (caudal, temperatura, pH, CBO₅, CQO, SST, N-NH₄, N-NO₃, NT, PT, Na, Ca, K e Cl), 10 (CE e CT, CF), 6 (OH, *E.coli*, Mg, B, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn).

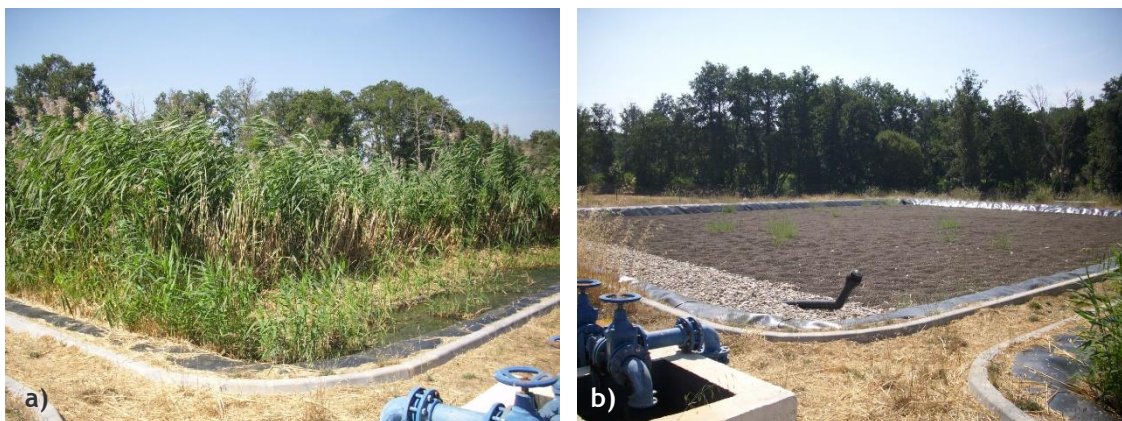


Figura 4.14: a), b) Leitos de macrófitas da ETAR de Vila Fernando, Guarda

A água residual tratada era recolhida uma vez por semana na ETAR de Vila Fernando (Figuras 4.15 a), b), sendo conservada numa arca refrigeradora para evitar a sua biodegradação.

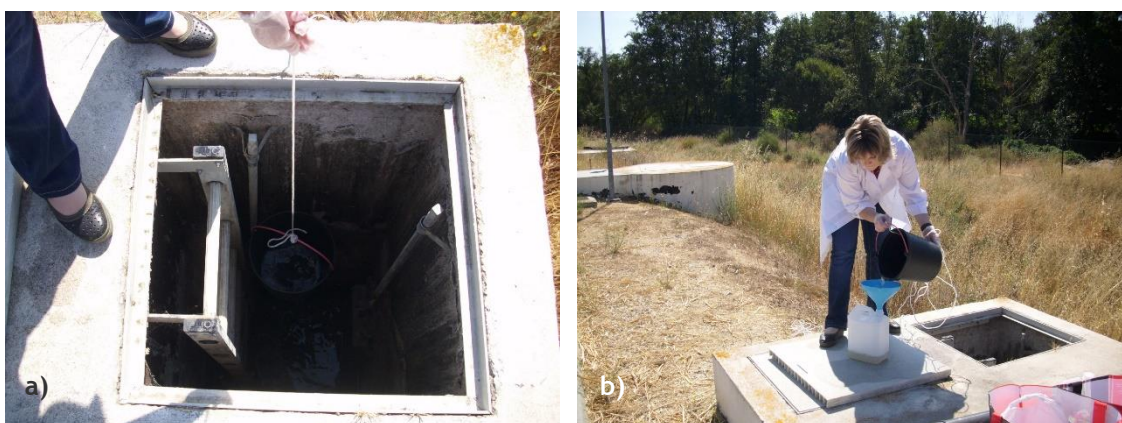


Figura 4.15: a), b) Recolha de água residual tratada na ETAR de Vila Fernando, Guarda

Na Fase experimental VI utilizaram-se os filtros descritos em IV e V. Previamente à drenagem total dos filtros e substituição da alimentação, que se realizava aproximadamente a cada 3,5 dias, procedeu-se à recolha de amostras à entrada dos filtros e nos pontos de amostragem P1, P2 e BE, para medição de pH, temperatura e determinação da CQO, N-NH_4 , N-NO_3 e P-PO_4 . O tempo de retenção hidráulico foi de 3,5 dias.

4.6.4. Fase experimental X: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano

Nos ensaios de biodegradação da Fase Experimental X, foi utilizada uma água residual igual à da Fase Experimental VI. A operação dos filtros foi semelhante à descrita nas Fases

experimentais VIII e IX. A recolha do afluente, de forma semelhante à da Fase Experimental VI, foi realizada para vários dias em função do caudal de operação. O sistema de alimentação dos filtros é igual ao descrito nas Fase Experimentais VIII e IX.

Foram recolhidas amostras do afluente, pontos de amostragem P1, P2 e BE, a cada 3,5 dias, para análise e determinação das respetivas concentrações iniciais e finais, e medição de pH, temperatura e determinação da CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄, perfazendo um total de 35 dias (10 ciclos). Os tempos de retenção hidráulicos teóricos são os que constam na Tabela 4.15.

A fim de evitar o desenvolvimento de biofilme no sistema de alimentação, que poderia reduzir as cargas afluentes ao sistema de filtração, em todos os ensaios em contínuo (Fases VIII, IX e X), a tubagem foi substituída a cada três dias durante a preparação do afluente e era lavada e mantida durante 3 dias numa solução de ácido clorídrico diluído a pH inferior a 2.

▪ Equipamento experimental e métodos analíticos

Nos ensaios das Fases experimentais V, VI, IX e X, para medição do pH e temperatura foi utilizada uma sonda Sem Tix 41 ligada a um medidor multiparamétrico Multi 340i, ambos da marca WTW (Alemanha).

Foram utilizadas cuvetes-teste e um espectrofotómetro de visível (340 nm a 900 nm) DR 3900 com tecnologia de raio de referência (RBT) da HACH LANGE (Alemanha) para determinação da CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄. Utilizaram-se as cuvetes-teste LCI 400 (0-1000 mg/L de CQO) e LCK 414 (5-60 mg/L de CQO) para determinação da CQO, cujo método incluiu uma oxidação com dicromato de potássio, de acordo com a norma DIN 38409-H41²². As determinações de N-NH₄ e de N-NO₃, foram realizadas, respetivamente, através da utilização das cuvetes-teste LCK 303 (2-47 mg/L de N-NH₄) e LCK 304 (0,015-2 mg/L de N-NH₄), de acordo com o procedimento da norma DIN 38406 E5-1²², e da utilização das cuvetes-teste LCK 339 (0,23-13,5 mg/L de N-NO₃) e LCK 340 (5-35 mg/L de N-NO₃), de acordo com os procedimentos das normas DIN 38405 D9-2²². A determinação de P-PO₄ foi realizada através da utilização da cuvete-teste LCK 348 (0,5-5,0 mg/L de P-PO₄), de acordo com os procedimentos das normas DIN 38405 D11-4²².

²² Estas normas não são apresentadas no capítulo de Referências bibliográficas uma vez que os métodos foram utilizados para a produção das cuvetes-teste da HACH LANGE e não para determinações de parâmetros neste trabalho.

4.7. Fase experimental XI: Ensaio de dessorção em *batch*

Na fase experimental XI, com o objetivo de avaliar a capacidade efetiva de retenção do material sorvente, após os ensaios de sorção em *batch* (Fase experimental II), recolheu-se o fino do solo (Séries II.1, II.2, II.3 e II.4) e deixou-se secar durante algum tempo, para posterior realização dos ensaios de dessorção em *batch* (Séries XI.1, XI.2 e XI.3) (Figura 4.16-a).

Após os ensaios de sorção e biodegradação em coluna, procedeu-se à drenagem dos três filtros, posterior desmontagem dos mesmos e à separação dos meios filtrantes em camadas (TE-P1, P1-P2, P2-Areia e Areia-BE), para as colunas de solo e fino do solo e nas camadas (TE-P1, P1-P2 e P2-BE) para a coluna areia (Figura 4.16-b), tal como executado por Ramísio (2007). De cada meio filtrante foram recolhidas amostras representativas para realização de ensaios de dessorção em *batch* (Séries XI.4 e XI.5) (Figura 4.16-c).



Figura 4.16: a) Amostras provenientes dos ensaios de sorção em *batch*; b) Desmontagem das colunas; c) Amostras provenientes das colunas; d) Ensaio de dessorção em *batch* em execução

Os ensaios de dessorção foram realizados através da dessorção, a pH 2,0 e pH 6,0, dos metais pesados e fosfato retidos em cada uma das amostras recolhidas, provenientes dos ensaios de sorção em *batch* e de sorção e biodegradação em coluna (Tabela 4.12). Para dessorção a pH 6,0 misturou-se, num frasco de 500 mL, as quantidades de amostra seca apresentadas no Anexo

II e 200 mL de água destilada. Para a dessorção a pH 2,0 procedeu-se à formulação da mesma mistura, adicionando-se, contudo, ácido nítrico (1 M de HNO_3) até se obter um valor de pH próximo de 2,0. Todas as amostras foram submetidas a agitação durante um período de 24 h no equipamento experimental descrito no *Ponto 4.4.1* (Figura 4.16-d).

4.8. Fase experimental XII: Ensaio de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em *batch* e em coluna

Na Fase experimental XII, realizaram-se ensaios de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em *batch* e em coluna, para perceber possíveis alterações, que confirmassem os mecanismos responsáveis pela remoção de poluentes com os materiais de enchimento utilizados. Assim, foram realizadas 3 Séries de ensaios (XII.1, XII.2 e XII.3) de acordo com a Tabela 4.13. Efetuou-se a análise de DRX e EDS, para confirmar a presença da fase cristalina nos materiais sujeitos aos ensaios com poluentes e patogénicos, bem como a variação da percentagem de óxidos nesses materiais após serem usados nas várias Fases experimentais.

Foram produzidos espectros do FTIR, tendo a interpretação da variação das bandas espectrais de infravermelhos para cada amostra sido realizada em comparação com os valores característicos de infravermelhos para cada ligação molecular, apresentadas na *Tabela 2.13, Capítulo 2*. Realizaram-se ensaios de determinação do pH e capacidade de troca catiónica com o objetivo de perceber se os materiais mantiveram as propriedades iniciais apresentadas no Capítulo 5. Foi ainda determinada a permeabilidade em laboratório, nas três colunas, a densidade das partículas e a superfície específica (apenas para o fino do solo).

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1. Fase experimental I: Ensaios de caracterização dos materiais de enchimento

5.1.1. Ensaios de identificação e caracterização física (Séries I.1, I.2 e I.3)

Na Tabela 5.1, apresentam-se os parâmetros granulométricos e físicos referentes ao solo (Série I.1). Para o fino do solo (Série I.2) e areia (Série I.3), apresentam-se na Tabela 5.2. alguns dos referidos parâmetros relevantes para o estudo.

Tabela 5.1: Parâmetros granulométricos e físicos do solo (Ensaios I.1.1 a I.1.6 e I.2.3)

Parâmetro	Valor
Granulometria:	
Argila (< 0,002 mm)	4,9 %
Silte (0,002 - 0,06 mm)	16,6 %
Areia (0,06 - 2,0 mm)	56,8 %
Cascalho (2,0 - 60 mm)	21,7%
Diâmetros efetivos:	
D ₁₀	0,014 mm
D ₃₀	0,14 mm
D ₅₀	0,59 mm
D ₆₀	0,93 mm
Coefficiente de uniformidade (C _u)	65
Coefficiente de curvatura (C _c)	1,5
Classificação Unificada	SM (Areia Siltosa) com cascalho (G)
Densidade das partículas sólidas (G _s)	2,65
Limite de liquidez (w _L)	31,0 %
Limite de plasticidade (w _P)	29,6 %
Índice de Plasticidade (I _P)	1,4 %
Atividade das argilas (A _t)	0,28
Teor em água natural (w ₀)	10,45 %
Peso volúmico natural (γ ₀)	17,52 KN/m ³
Peso volúmico seco (γ _d)	16,0 KN/m ³
Índice de vazios (e)	0,63
Porosidade (n)	38,5 %
Coefficiente de Permeabilidade (k), em laboratório	3,23 x 10 ⁻⁵ m/s
Coefficiente de Permeabilidade (k), “ <i>in situ</i> ”	4,496 x 10 ⁻⁵ m/s

Tabela 5.2: Parâmetros granulométricos e físicos do fino do solo (Ensaio I.2.1 a I.2.5) e da areia (Ensaio I.3.1 a I.3.3)

Parâmetro	Valor	
	Fino do solo	Areia
Diâmetros efetivos:		
D ₁₀	0,005 mm	0,60 mm
D ₃₀	0,014 mm	1,0 mm
D ₅₀	0,027 mm	1,28 mm
D ₆₀	0,031 mm	1,50 mm
Porosidade (n)	48%	41%
Densidade das partículas sólidas (G _s)	2,65	2,65
Superfície específica (SE) da fração < 0,075 mm ²³	0,29 m ² /g	-
Coefficiente de permeabilidade (k), em laboratório	3,72 x 10 ⁻⁶ m/s	8,98 x 10 ⁻⁴ m/s

A Figura 5.1 mostra a curva granulométrica do solo, do fino do solo e da areia, bem como os fusos granulométricos de análises realizadas a solos residuais graníticos por Cavaleiro (2001) (mais de 200 amostras) e Rodrigues (2003).

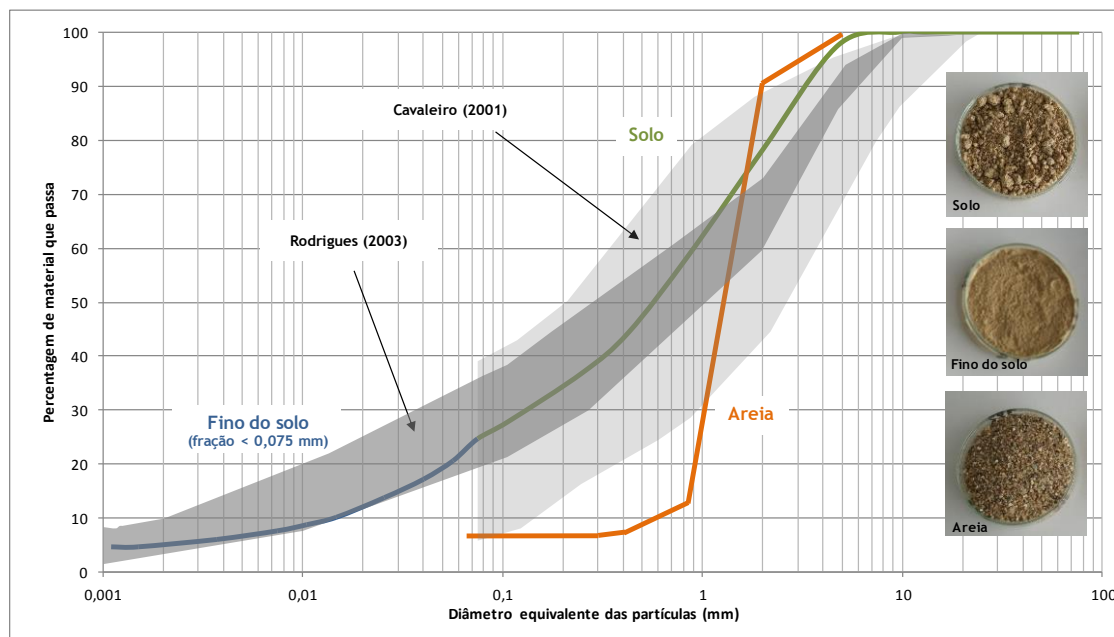


Figura 5.1: Curvas granulométricas do solo, fino do solo e areia e fusos granulométricos de análises granulométricas realizadas por Cavaleiro (2001) (cinza claro) e Rodrigues (2003) (cinza escuro)

O analisador de partículas *Coulter LS200* forneceu o diagrama cumulativo da fração volumétrica em função do tamanho das partículas (fração < 0,075 mm) (Figura 5.2).

²³ A superfície específica da componente fina do solo (0,29 m²/g) é típica de siltes (Lancellotta, 2009).

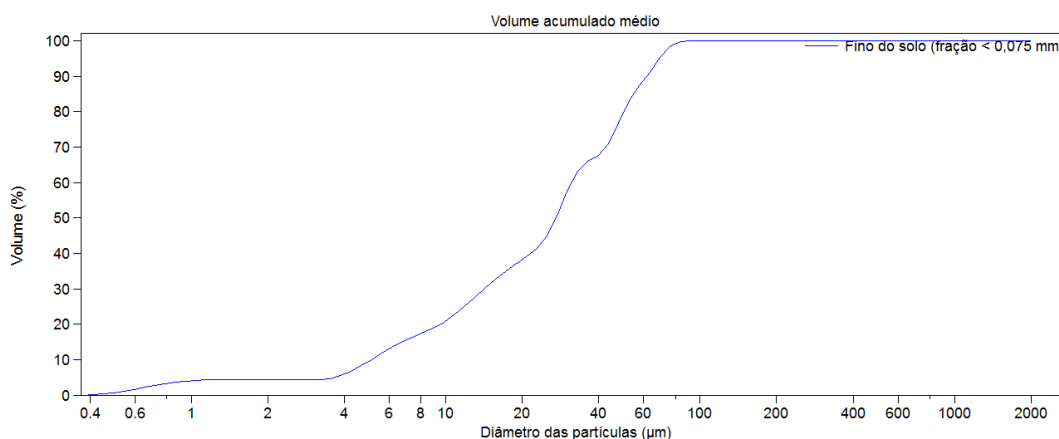


Figura 5.2: Diagrama cumulativo da fração volumétrica correspondente ao fino do solo

Da análise da Tabela 5.1 e da Figura 5.1 constata-se que o solo se classifica como areia siltosa (SM) com cascalho (G) (ASTM D 2487-85), com uma percentagem considerável de areia. A percentagem de argila é muito baixa, menos de 5%, o que significa que a maior parte dos finos são essencialmente siltosos. De acordo com Kallali *et al.* (2007), para evitar a colmatção dos solos e para assegurar o tratamento da água residual, o solo deve ter uma fração baixa de argila, nomeadamente menos de 10%. Analisando os coeficientes de uniformidade ($C_u = 65$) e de curvatura ($C_c = 1,5$), verifica-se que é um solo que apresenta uma granulometria extensa, sendo bem graduado. Os resultados obtidos enquadram-se nos valores observados por Cavaleiro (2001), Duarte (2002), Rodrigues (2003) e Andrade Pais (2007).

O solo apresenta baixa plasticidade ($I_p = 1,4\%$), o que está de acordo com a reduzida percentagem de argila observada (a argila existente é pouco ativa ($A_t = 0,28$), indicando a presença de caulinite), conforme observado por Skempton (1953) e Lancellotta (2009). Assim, os valores obtidos para as características de plasticidade e atividade argilosa, estão de acordo com os observados por determinados autores mencionados na *Tabela 2.3, Capítulo 2*.

O teor em água é relativamente baixo (10,45%) (parâmetro dependente da altura do ano em que se procede à recolha de amostras), apresentando um índice de vazios (0,63) e porosidade (38,5%) médios, sendo este último parâmetro alto para o fino do solo (48%) e médio para a areia (41%). A densidade das partículas sólidas (2,65) é típica de solos residuais graníticos. Tais parâmetros estão de acordo com o observado por autores referenciados na *Tabela 2.6, Capítulo 2*.

A permeabilidade (k) do solo determinada em laboratório é considerada média ($3,23 \times 10^{-5}$ m/s) (*Tabela 2.7, Capítulo 2*), verificando-se que o valor deste parâmetro aumenta no ensaio realizado “*in situ*” ($4,496 \times 10^{-5}$ m/s), o que era de esperar, pois nos ensaios em laboratório a permeabilidade das descontinuidades não é tida em atenção. A permeabilidade é um parâmetro muito variável, principalmente nos solos residuais com granulometria extensa e cujas partículas

finas se encontram, geralmente, agregadas no seu estado natural. Para o fino do solo a permeabilidade é baixa ($3,72 \times 10^{-6}$ m/s), sendo média ($8,98 \times 10^{-4}$ m/s) para a areia. De referir que, solos com permeabilidade da ordem de 25 mm/h são apropriados para infiltração controlada de águas residuais tratadas (Pedrero, 2010).

5.1.2. Ensaio de caracterização mineralógica e físico-química (Séries I.1, I.2 e I.3)

▪ Difração de raios-X (DRX) (Ensaio I.1.10, I.2.9 e I.3.7)

Os difractogramas das Figuras 5.3 - a) e b) mostram que, a composição mineralógica do solo e do fino do solo, consiste em quartzo, moscovite, ilite e caulinite. Relativamente à composição mineralógica da areia, consiste basicamente em quartzo.

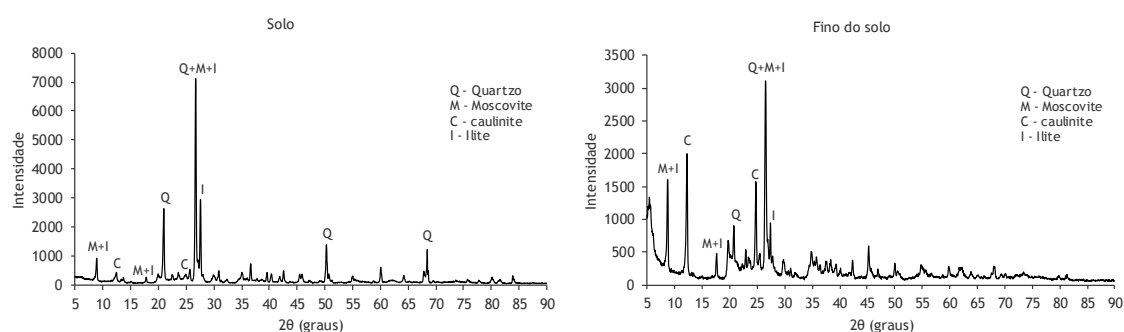


Figura 5.3: Difractograma de raios-X - a) solo, b) fino do solo

Dada a importância da fração argilosa na filtração reativa, foi estudada a mineralogia da fração $< 2 \mu\text{m}$. Os minerais argilosos do grupo das esmectites foram identificados pelo seu espaçamento interplanar de 15.06 \AA , tendo este espaçamento passado para 17.19 \AA no difractograma sobre amostra glicolada e desaparecido no difractograma sobre amostra queimada (Figuras 5.4 - a), b), c)). Os minerais argilosos do grupo da caulinite foram identificados pelo espaçamento interplanar de 7.17 \AA , que se mantém após glicolagem da amostra e desaparece por completo com o tratamento a alta temperatura (Figuras 5.4 - a), b), c)). A ilite foi identificada pelo espaçamento interplanar de 10.02 \AA que se observa em todos os difractogramas (Figuras 5.4 - a), b), c)). O estudo da fração argilosa ($< 2 \mu\text{m}$) por difração de raios-X (DRX), revelou a presença de caulinite, ilite e esmectite, constituindo a caulinite cerca de 60% do material argiloso presente no solo, tendo os restantes minerais argilosos proporções semelhantes, isto é, ilite (21,41%) e esmectite (18,73%).

Nas Figuras 5.4 - a), b), c) mostram-se os difractogramas das amostras normal (< 2 μm), glicolada e queimada, respetivamente.

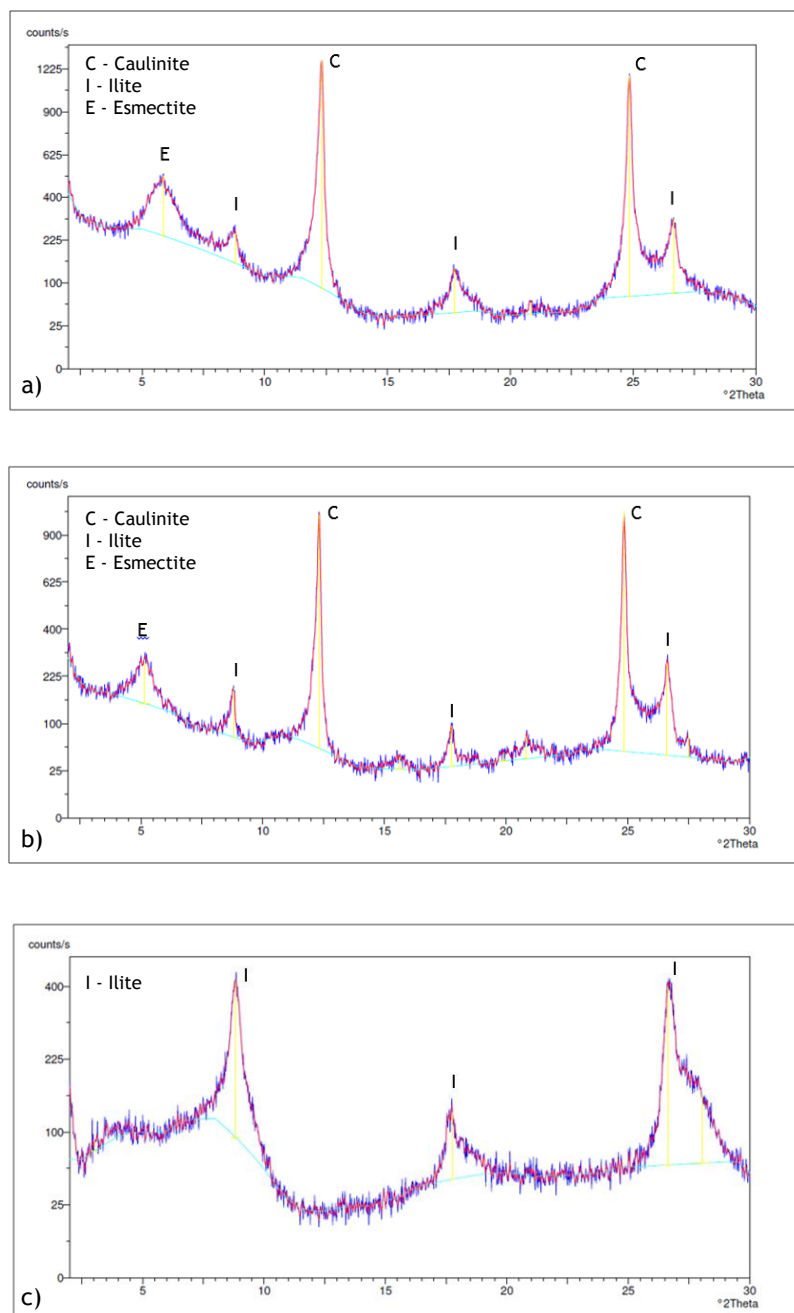


Figura 5.4: Difractogramas de raios-X da amostra de solo (fração < 2 μm), a) normal, b) glicolada, c) queimada

▪ Microscopia eletrónica de varrimento (SEM) (Ensaio I.1.10, I.2.9 e I.3.7)

As Figuras 5.5 - a), b), 5.6 - a), b) e 5.7 - a), b), mostram a morfologia das partículas de solo, fino do solo e areia, respetivamente. O solo apresenta-se bastante heterogéneo, surgindo a fino

do solo em forma lamelar, não sendo possível, nesta fração, distinguir os minerais existentes. No entanto, na areia as partículas de quartzo surgem bem delineadas.

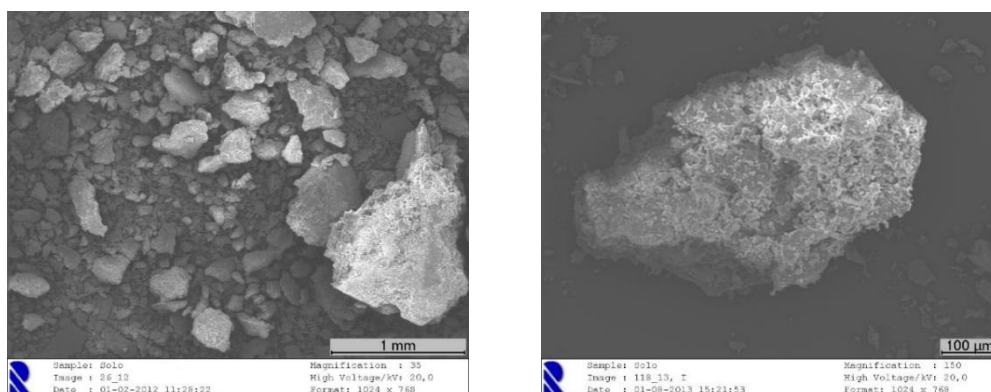
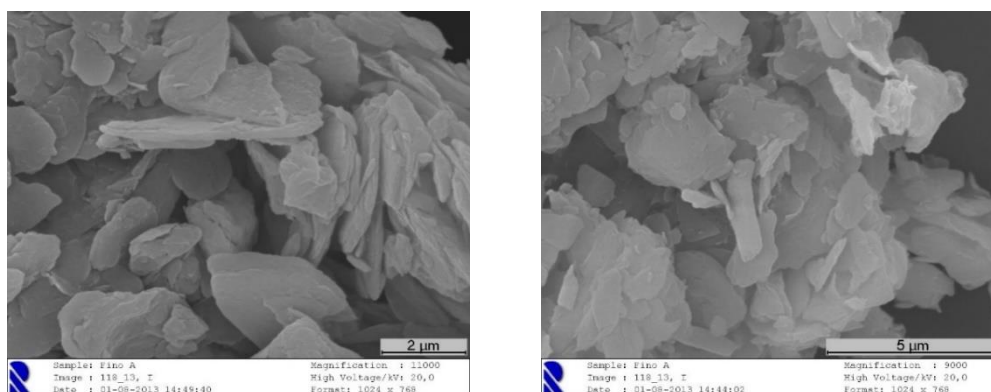
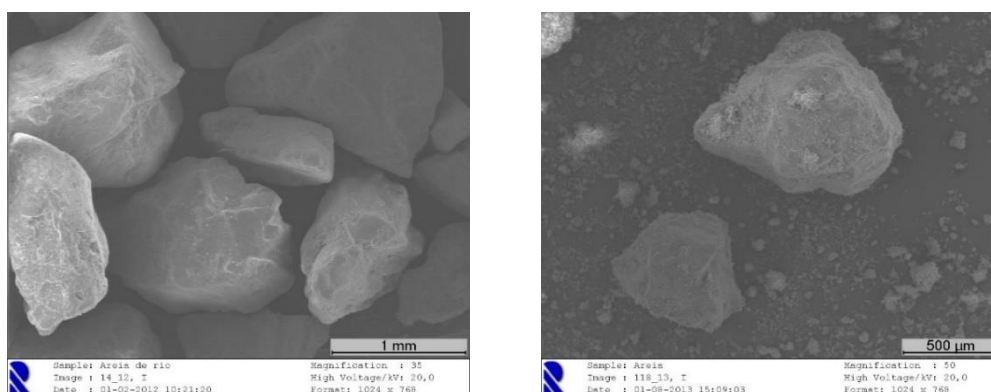


Figura 5.5: Imagens SEM do solo - a) ampliação de 35x, b) ampliação de 150x



Figuras 5.6: Imagens SEM do fino do solo - a) ampliação de 11000x, b) ampliação de 9000x



Figuras 5.7: Imagens SEM da areia - a) ampliação de 35x, b) ampliação de 50x

- **Composição e distribuição relativa dos elementos (EDS) (Ensaio I.1.10, I.2.9 e I.3.7)**

A composição em óxidos e elementar dos três materiais de enchimento é apresentada nas Tabelas 5.3 e 5.4, verificando-se que é próxima da de solos residuais graníticos caracterizados

por Cavaleiro (1994), Viana da Fonseca (1996) e Duarte (2002) (Tabela 2.12, Capítulo 2). O solo analisado neste estudo contém essencialmente sílica e alumina, o que era esperado, dado que as argilas e siltes têm uma estrutura aluminosilicatada, com teores menos elevados de ferro e de potássio. O elevado valor de Al_2O_3 , indica a predominância de caulinite, tal como verificado por Cavaleiro (1994).

Tabela 5.3: Composição química (% de óxidos) dos três materiais de enchimento

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	$\text{CaO}^{1)}$	$\text{Na}_2\text{O}^{1)}$
Solo	58,64	33,17	3,96	4,23	-	-
Fino do solo	60,44	31,76	4,0	3,81	-	-
Areia	86,44	7,99	1,54	4,02	-	-

¹⁾ Pesquisado mas não detetado

Tabela 5.4: Composição química (% mássica) dos três materiais de enchimento

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Si	Al	Fe	K	Na ¹⁾
Solo	68,54	16,42	11,17	1,70	2,18	-
Fino do solo	67,28	17,44	11,38	1,85	2,04	-
Areia	62,73	30,65	3,27	0,82	2,53	-

¹⁾ Pesquisado mas não detetado

- Capacidade de troca catiónica, matéria orgânica e pH (Ensaio I.1.7, I.1.8 e I.1.9, I.2.6, I.2.7 e I.2.8, I.3.4, I.3.5 e I.3.6)

Da análise da Tabela 5.5, verifica-se que a capacidade de troca catiónica do solo é baixa, tal como encontrado em (LQARS, 2006), favorecendo mais a permuta do catião Ca^{2+} , em relação ao Mg^{2+} , K^+ e Na^+ , sendo média para a fino do solo e muito baixa para a areia.

Tabela 5.5: Características químicas dos três materiais de enchimento

Amostra	Bases de troca $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$				Acidez Troca $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$	CTC $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$	MO (%)	pH (1:2,5)	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+				H_2O	KCl
Solo	3,086	1,297	0,196	0,312	1,20	6,09	0,25	4,91	3,84
Fino do solo	5,874	2,842	0,571	0,390	2,00	11,68	0,45	4,44	3,48
Areia	1,406	0,424	0,030	0,259	0,10	2,22	0,03	6,32	5,26

O solo é pobre em matéria orgânica (o teor deste parâmetro é muito baixo) e ácido (pH baixo), o que está de acordo com o observado por Ribeiro (2010) para solos da Beira Interior. O fino do solo é pobre em matéria orgânica (o teor deste parâmetro é muito baixo) e muito ácido (pH baixo). Relativamente à areia, verifica-se que é pobre em matéria orgânica e pouco ácida (pH baixo).

▪ **Espetroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (Ensaio 1.2.10)**

A Figura 5.8 mostra o espectro de FTIR do fino do solo. A interpretação da variação das bandas espectrais de infravermelhos para a amostra do fino do solo pode ser realizada por comparação com os valores característicos de infravermelhos para cada ligação molecular, apresentados para argilas nos estudos de Nayak e Singh (2007) e Silva e Santana (2013).

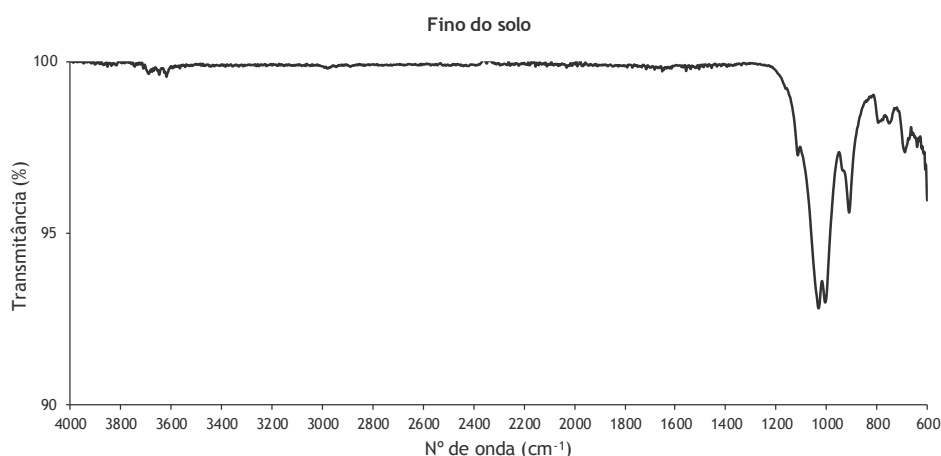


Figura 5.8: Espectro vibracional do fino do solo

Neste material de enchimento, as vibrações mais fortes ocorrem entre 800 e 1200 cm^{-1} , características das ligações Si-O-Si, Si-O e Al-O-Si. Na Fase experimental XII, apresentam-se os espectros de FTIR que foram produzidos após realização dos ensaios de sorção em *batch* e em coluna, bem como a interpretação da variação das bandas espectrais de infravermelhos para cada amostra em comparação com os valores característicos de infravermelhos para cada ligação molecular apresentadas na *Tabela 2.13, Capítulo 2*.

De referir ainda que, após os materiais de enchimento terem sido sujeitos aos ensaios com poluentes e patogénicos, foi realizada novamente, a análise DRX e EDS, para confirmar a presença da fase cristalina (DRX), bem como a variação da percentagem de óxidos (EDS) nesses materiais após terem sido utilizados. Os resultados apresentam-se também na Fase experimental XII.

Também na Fase experimental XII, foi ainda determinada a capacidade de troca catiónica e pH dos materiais de enchimento, bem como a permeabilidade, densidade das partículas sólidas e superfície específica, após terem sido submetidos aos vários ensaios com poluentes e patogénicos.

5.2. Fase experimental II: Ensaio de sorção em *batch*

Nos ensaios de sorção em *batch* com metais pesados (Fase experimental II), utilizou-se o fino do solo, pelo facto de ser nesta componente que se encontram as frações mais reativas do solo, nomeadamente silte e argila. A fim de harmonizar a utilização de termos na apresentação e discussão de resultados, vai designar-se crómio ou Cr, cobre ou Cu, níquel ou Ni, chumbo ou Pb e zinco ou Zn aos iões metálicos Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , respetivamente.

5.2.1. Cinética de reação para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

Nas Tabelas 5.6 a 5.10 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de reação com os metais Cr, Cu, Ni, Pb e Zn.

Tabela 5.6: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Cr obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.1

Parâmetros	C_i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,50	5,61	6,08	6,22	6,13	6,10	6,26
Temp. (°C)		20,00	20,20	20,60	20,90	21,10	20,40	20,00
C (mg/L)	1,0	0,94	0,89	0,88	0,85 ¹⁾	0,88	0,86	0,85
pH		6,20	6,00	5,99	6,12	6,07	6,01	6,34
Temp. (°C)		19,90	20,30	20,60	20,70	21,10	20,30	19,90
C (mg/L)	2,5	2,33	2,27	2,30	2,25	2,22 ¹⁾	2,24	2,20
pH		6,61	6,14	6,30	6,08	5,61	6,03	5,60
Temp. (°C)		19,90	20,30	20,70	20,90	21,30	20,60	20,20
C (mg/L)	5,0	5,62	5,18	5,22	5,08 ¹⁾	5,16	5,23	5,21
pH		6,71	6,15	6,10	6,14	6,08	6,11	6,19
Temp. (°C)		19,90	20,40	20,70	20,90	21,20	20,60	20,10
C (mg/L)	7,5	6,88	6,73	6,30	6,35	6,31 ¹⁾	6,36	6,35
pH		6,79	6,30	6,25	6,31	6,22	6,18	6,16
Temp. (°C)		20,00	20,50	20,70	21,10	21,40	20,40	20,10
C (mg/L)	10,0	9,66	8,98	8,74	8,72	8,68 ¹⁾	8,70	8,73
pH		6,95	6,41	6,35	6,34	6,33	6,29	6,30
Temp. (°C)		20,00	20,40	20,60	20,90	21,10	20,40	19,90

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Tabela 5.7: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Cu, obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.2

Parâmetros	C _i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,90	6,01	5,49	5,90	5,78	5,71	5,65
Temp. (°C)		19,80	19,90	20,10	20,10	19,80	19,30	19,50
C (mg/L)	1,0	0,92	0,63	0,51	0,48	0,45	0,44 ¹⁾	0,46
pH		6,09	5,87	5,66	5,66	5,63	5,67	5,46
Temp. (°C)		19,80	19,70	19,90	19,80	19,60	19,20	19,60
C (mg/L)	2,5	2,24	1,14	0,75	0,71	0,78	0,71 ¹⁾	0,70
pH		5,60	5,40	5,32	5,41	5,38	5,42	5,35
Temp. (°C)		19,80	19,80	19,90	19,90	19,60	19,10	19,80
C (mg/L)	5,0	5,35	4,21	4,27	4,33	4,31 ¹⁾	4,36	4,38
pH		5,21	5,10	5,01	5,05	5,04	5,01	5,01
Temp. (°C)		19,80	19,90	20,10	20,30	19,70	19,40	19,80
C (mg/L)	7,5	7,27	6,05	5,91	5,88	5,84 ¹⁾	5,88	5,90
pH		5,04	4,91	4,82	4,90	4,87	4,83	4,89
Temp. (°C)		19,00	19,90	20,10	20,30	19,60	19,40	19,60
C (mg/L)	10,0	10,13	8,52	8,18	8,07	8,12	8,05 ¹⁾	8,13
pH		5,10	5,01	4,94	4,97	5,01	4,96	4,95
Temp. (°C)		19,90	19,90	20,00	19,80	19,60	19,10	19,60

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Tabela 5.8: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Ni, obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.3

Parâmetros	C _i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,21	5,68	5,47	5,56	5,80	5,74	5,59
Temp. (°C)		19,30	19,30	19,30	19,30	19,10	18,80	18,20
C (mg/L)	1,0	0,96	0,26	0,18	0,20 ¹⁾	0,17	0,21	0,22
pH		6,06	5,84	5,77	5,34	5,47	5,67	5,39
Temp. (°C)		19,30	19,10	19,20	19,30	19,20	18,80	18,30
C (mg/L)	2,5	2,88	1,28	1,24	1,21	1,20	1,18 ¹⁾	1,19
pH		5,94	5,33	5,28	5,26	5,22	5,29	5,22
Temp. (°C)		19,30	19,10	19,10	19,20	19,10	18,90	18,50
C (mg/L)	5,0	4,96	3,41	3,22	3,18 ¹⁾	3,21	3,23	3,20
pH		5,94	5,37	5,25	5,22	5,26	5,22	5,20
Temp. (°C)		19,20	19,20	19,30	19,40	19,10	18,90	18,40
C (mg/L)	7,5	7,46	5,28	5,21	5,13 ¹⁾	5,11	5,14	5,10
pH		5,86	5,08	5,02	5,13	5,25	5,22	5,18
Temp. (°C)		19,30	19,30	19,20	19,30	19,20	18,80	18,40
C (mg/L)	10,0	10,11	7,88	7,61	7,58	7,55 ¹⁾	7,52	7,54
pH		6,02	5,11	5,01	5,10	5,17	5,21	5,18
Temp. (°C)		19,00	19,20	19,20	19,30	19,30	18,80	18,30

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Tabela 5.9: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Pb, obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.4

Parâmetros	C _i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,16	6,44	6,20	6,08	5,55	5,54	5,80
Temp. (°C)		21,50	24,00	25,00	25,00	25,20	20,50	19,20
C (mg/L)	1,0	1,13	0,35	0,16	0,19 ¹⁾	0,13	0,14	0,18
pH		6,29	6,00	5,75	5,50	5,69	5,39	5,48
Temp. (°C)		21,50	23,90	25,00	25,00	25,20	20,80	19,30
C (mg/L)	2,5	3,11	2,04	1,21	1,18	1,15 ¹⁾	1,16	1,14
pH		5,51	5,34	5,41	5,39	5,67	5,16	5,10
Temp. (°C)		22,00	23,60	24,40	24,40	24,70	20,60	19,40
C (mg/L)	5,0	4,86	3,17	2,95	2,88 ¹⁾	2,91	2,94	2,96
pH		5,18	5,14	4,98	4,97	5,07	5,00	5,03
Temp. (°C)		22,20	24,20	24,90	24,60	25,00	20,70	19,20
C (mg/L)	7,5	7,12	5,48	5,23	5,12 ¹⁾	5,21	5,23	5,30
pH		4,93	4,83	4,80	4,74	4,85	4,73	4,74
Temp. (°C)		22,00	24,20	24,80	24,80	24,80	20,70	19,20
C (mg/L)	10,0	10,53	7,13	6,87	6,41	6,38 ¹⁾	6,33	6,38
pH		5,01	4,94	4,83	4,85	4,92	4,79	4,96
Temp. (°C)		22,00	24,20	24,80	24,80	24,90	20,80	19,10

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Tabela 5.10: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com Zn, obtidos na Fase experimental II, Série II.1, Ensaio II.1.5

Parâmetros	C _i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,48	5,76	6,01	5,46	5,51	5,48	5,43
Temp. (°C)		19,10	19,10	23,90	24,60	20,70	19,10	21,40
C (mg/L)	1,0	1,12	0,37	0,27	0,23 ¹⁾	0,22	0,25	0,21
pH		6,10	5,60	5,50	5,37	5,71	5,16	5,64
Temp. (°C)		19,10	19,00	23,50	24,10	20,90	18,80	21,80
C (mg/L)	2,5	2,55	1,52	1,24	1,21 ¹⁾	1,22	1,24	1,22
pH		6,07	5,32	5,31	5,32	5,28	5,39	5,42
Temp. (°C)		18,90	19,00	22,60	23,70	20,60	19,30	22,10
C (mg/L)	5,0	5,18	3,12	3,03	3,08 ¹⁾	3,06	3,10	3,07
pH		5,90	5,44	5,20	5,12	5,10	5,06	5,11
Temp. (°C)		19,00	19,10	22,70	23,00	20,70	19,00	22,30
C (mg/L)	7,5	7,44	5,21	5,08	5,03 ¹⁾	5,05	5,03	5,09
pH		5,83	5,28	5,03	5,04	5,05	5,05	5,00
Temp. (°C)		19,00	19,30	23,10	22,80	20,60	19,20	22,30
C (mg/L)	10,0	10,33	7,16	7,07	6,93 ¹⁾	6,91	6,97	7,00
pH		5,91	5,33	5,15	5,07	4,98	5,07	5,05
Temp. (°C)		19,00	19,70	22,80	22,80	20,60	19,60	22,50

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Nas Figuras 5.9 a 5.13 apresenta-se, para as diferentes C_i , a variação do pH e temperatura ao longo das 24 horas dos ensaios com metais.

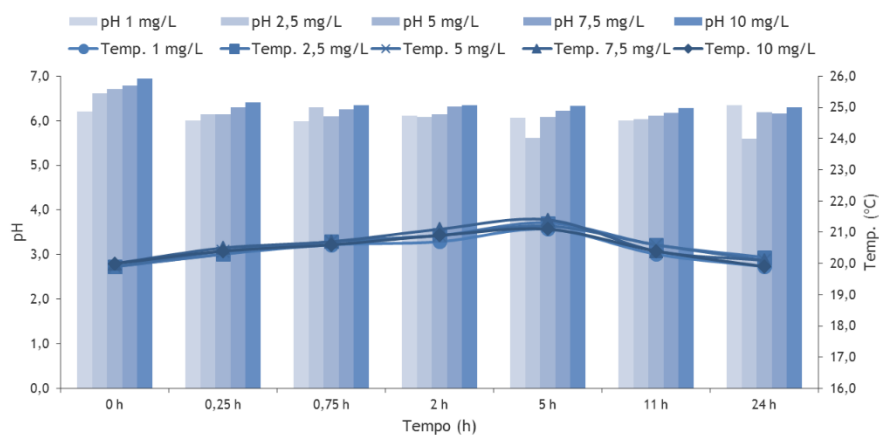


Figura 5.9: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Cr, Série II.1, Ensaio II.1.1

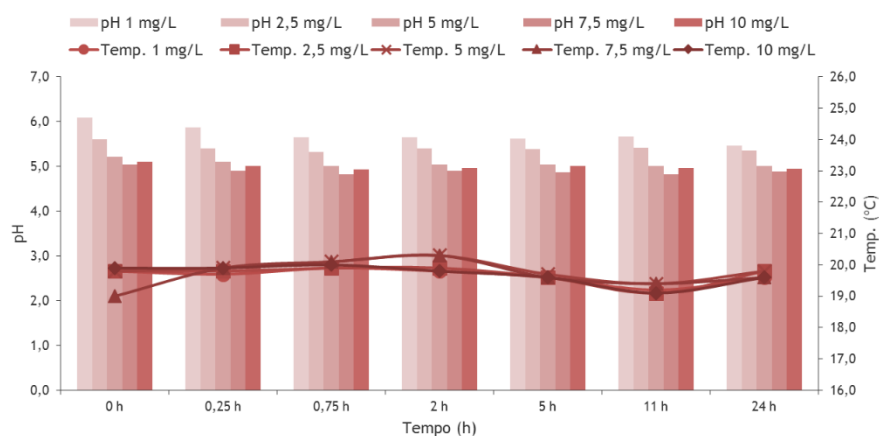


Figura 5.10: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Cu, Série II.1, Ensaio II.1.2

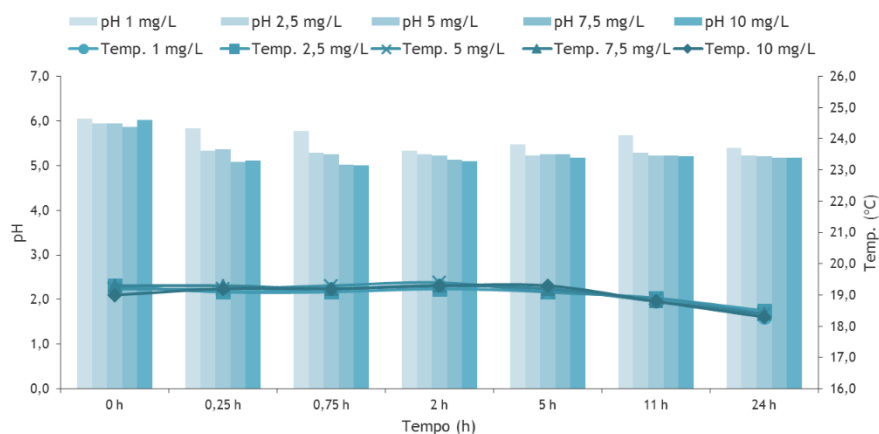


Figura 5.11: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Ni, Série II.1, Ensaio II.1.3

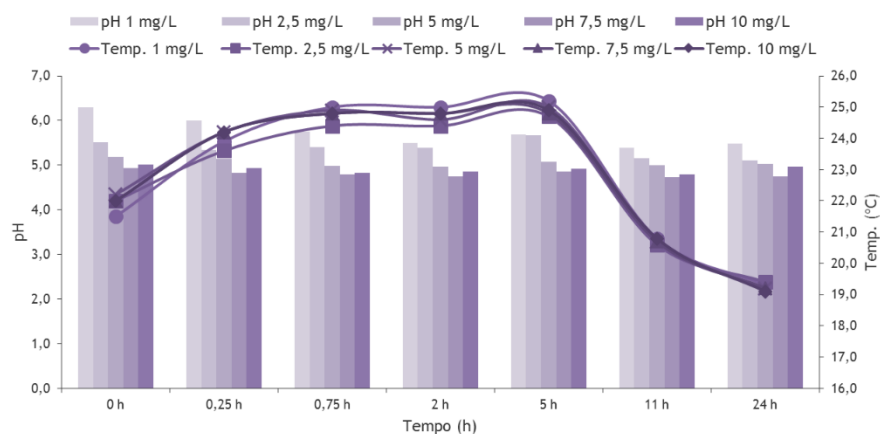


Figura 5.12: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Pb, Série II.1, Ensaio II.1.4

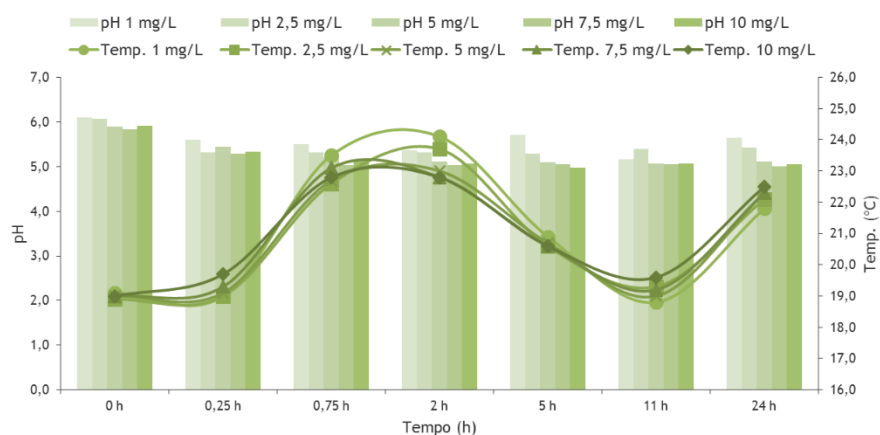


Figura 5.13: Variação do pH e temperatura, no tempo, no ensaio da cinética de reação para o Zn, Série II.1, Ensaio II.1.5

As Figuras 5.14 a 5.18 apresentam a variação da concentração dos metais ao longo do tempo. A eficiência de remoção (ER), em %, dos metais ao longo do tempo, foi calculada através da Eq. (5.1).

$$ER = \left(\frac{C_i - C_n}{C_i} \right) \times 100 \quad (5.1)$$

Onde C_i é a concentração inicial de soluto em solução (mg/L) e C_n é a concentração de soluto no instante n (mg/L).

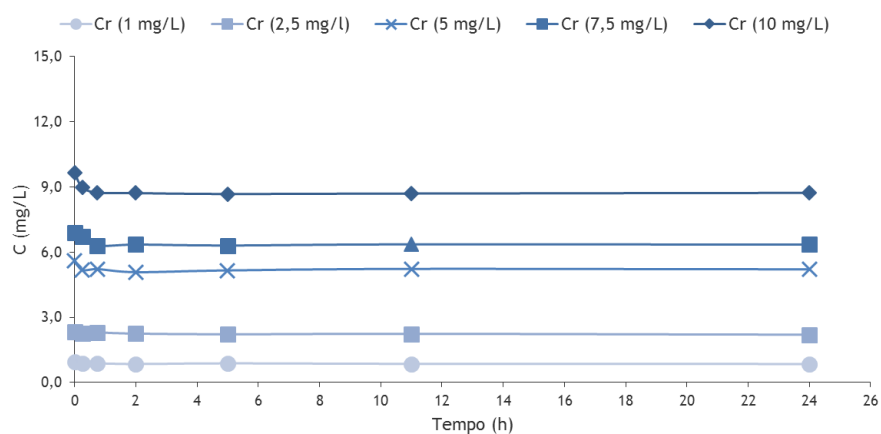


Figura 5.14: Variação da concentração de Cr no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.1)

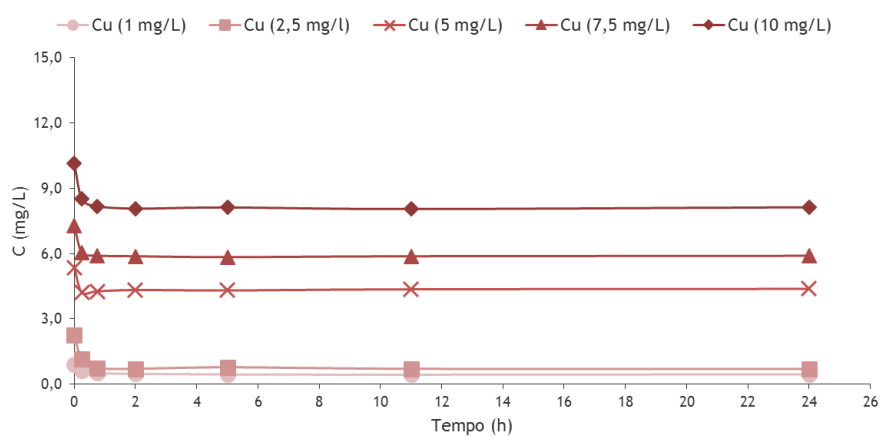


Figura 5.15: Variação da concentração de Cu no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.2)

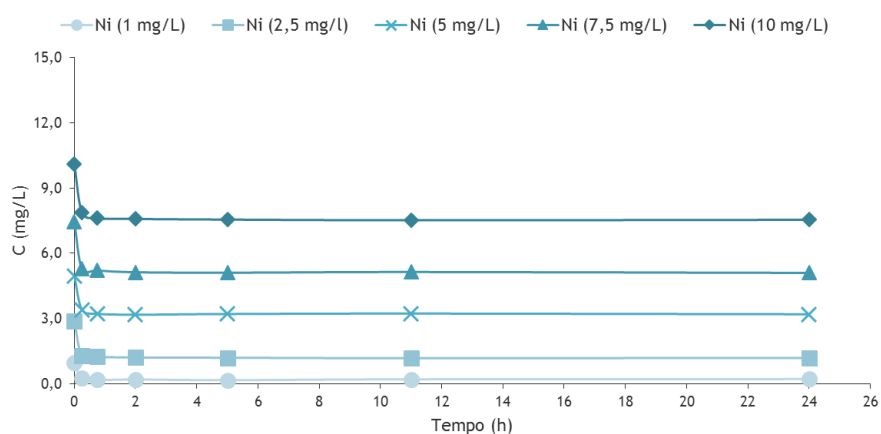


Figura 5.16: Variação da concentração de Ni no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.3)

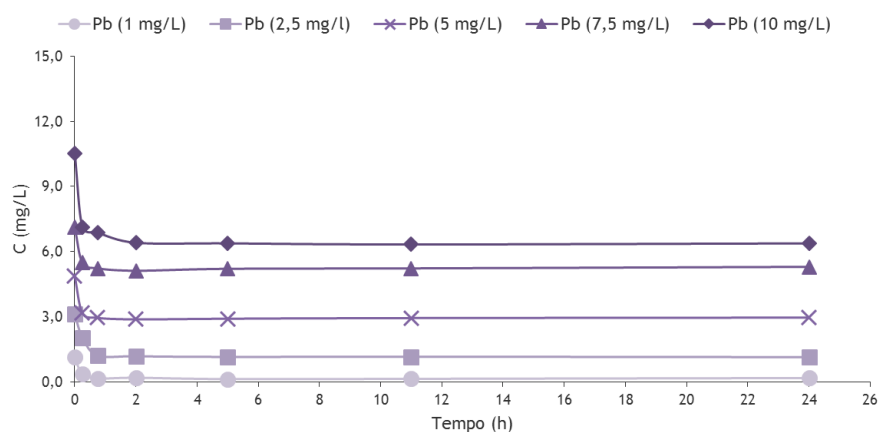


Figura 5.17: Variação da concentração de Pb no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.4)

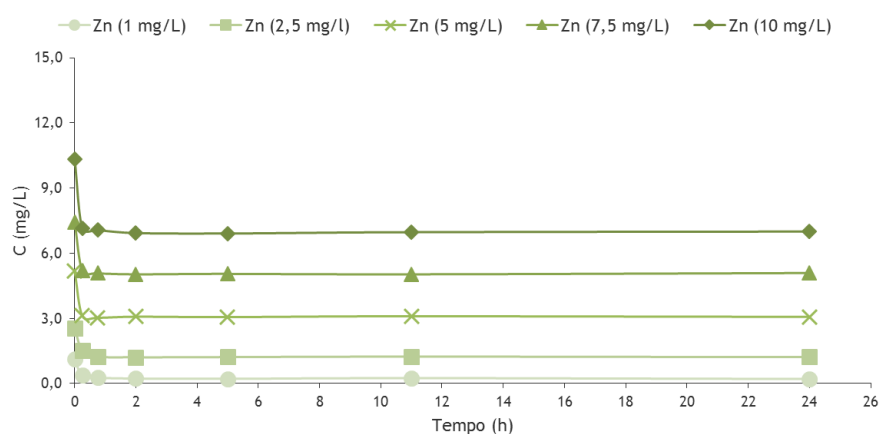


Figura 5.18: Variação da concentração de Zn no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.1.5)

Nas Figuras 5.19 a 5.23 apresenta-se a variação no tempo da taxa de sorção (q_s) (mg/g), por aplicação da Eq. (3.19), que traduz, para cada instante, a massa de metal retida em 0,5 g de fino do solo.

Para determinar a cinética da reação, utilizou-se o ajustamento paramétrico dos resultados experimentais aos modelos de pseudo-primeira ordem (Eq. (3.21)) e pseudo-segunda ordem (Eq. (3.24)), tendo sido utilizado o erro médio quadrático (EMQ) (Eq. (3.18)) como medida de avaliação do ajustamento (Albuquerque, 2003; Silva, 2013). Esta metodologia permitiu ajustar os valores das variáveis características dos modelos por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados pelo modelo e os valores experimentais.

Os resultados para todos os metais apenas permitiram ajustar adequadamente o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando-se os resultados na Tabela 5.11 e as curvas simuladas nas Figuras 5.19 a 5.23.

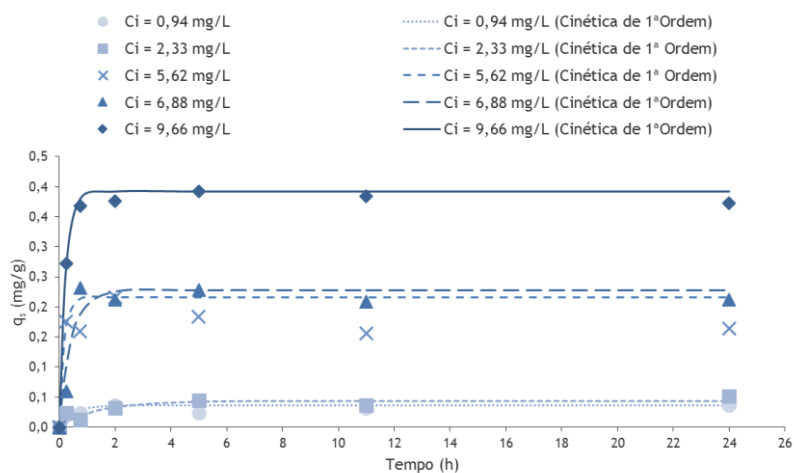


Figura 5.19: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Cr (Ensaio II.1.1)

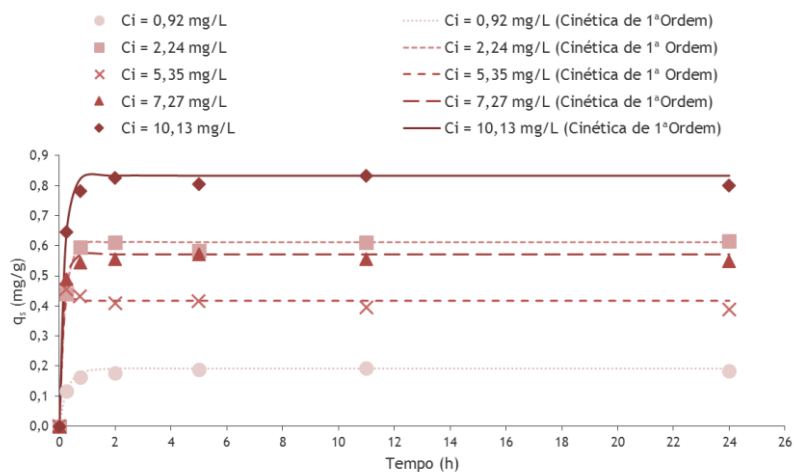


Figura 5.20: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Cu (Ensaio II.1.2)

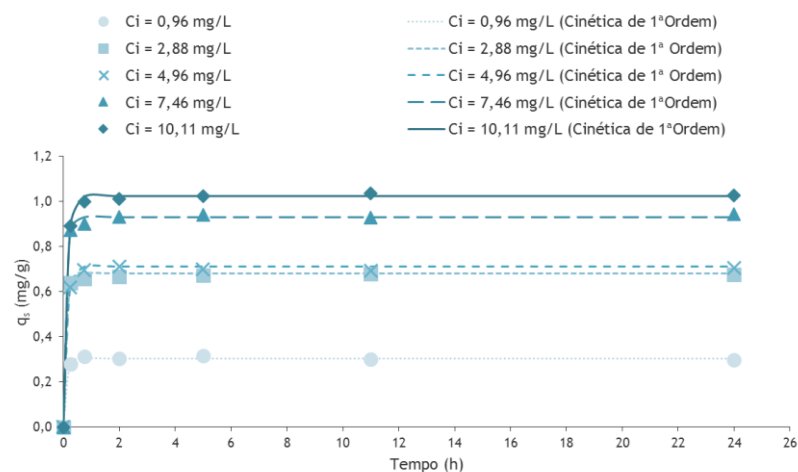


Figura 5.21: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Ni (Ensaio II.1.3)

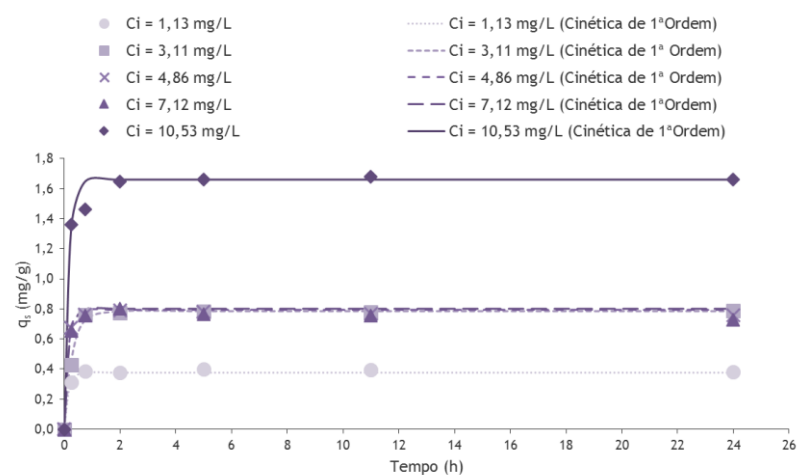


Figura 5.22: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Pb (Ensaio II.1.4)

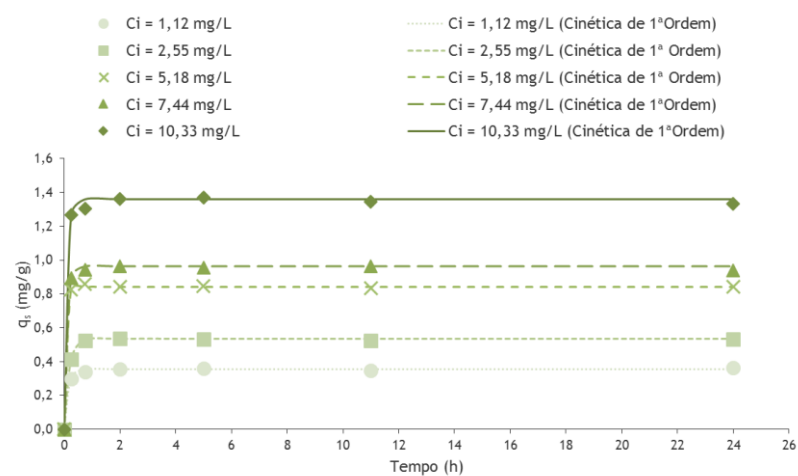


Figura 5.23: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para o Zn (Ensaio II.1.5)

Tabela 5.11: Expressões para a cinética de reação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

Metal	C _i (teórica) (mg/L)	C _i (experimental) (mg/L)	Expressão do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	EMQ
Crômio	1,0	0,94	$\log(0,036 - q_t) = \log 0,036 - \frac{2,171}{2,303} \times t$	0,201
	2,5	2,33	$\log(0,044 - q_t) = \log 0,044 - \frac{0,726}{2,303} \times t$	0,243
	5,0	5,62	$\log(0,216 - q_t) = \log 0,216 - \frac{6,024}{2,303} \times t$	0,234
	7,5	6,88	$\log(0,228 - q_t) = \log 0,228 - \frac{2,310}{2,303} \times t$	0,135
	10,0	9,66	$\log(0,391 - q_t) = \log 0,392 - \frac{4,620}{2,303} \times t$	0,033
Cobre	1,0	0,92	$\log(0,192 - q_t) = \log 0,192 - \frac{3,340}{2,303} \times t$	0,055
	2,5	2,24	$\log(0,612 - q_t) = \log 0,612 - \frac{5,065}{2,303} \times t$	0,020
	5,0	5,35	$\log(0,416 - q_t) = \log 0,416 - \frac{24,0}{2,303} \times t$	0,055
	7,5	7,27	$\log(0,572 - q_t) = \log 0,572 - \frac{7,592}{2,303} \times t$	0,032
	10,0	10,13	$\log(0,833 - q_t) = \log 0,833 - \frac{5,815}{2,303} \times t$	0,031
Níquel	1,0	0,96	$\log(0,304 - q_t) = \log 0,304 - \frac{10,183}{2,303} \times t$	0,023
	2,5	2,88	$\log(0,680 - q_t) = \log 0,680 - \frac{11,310}{2,303} \times t$	0,017
	5,0	4,96	$\log(0,712 - q_t) = \log 0,712 - \frac{8,155}{2,303} \times t$	0,017
	7,5	7,46	$\log(0,932 - q_t) = \log 0,932 - \frac{10,947}{2,303} \times t$	0,016
	10,0	10,11	$\log(1,024 - q_t) = \log 1,024 - \frac{8,163}{2,303} \times t$	0,011
Chumbo	1,0	1,13	$\log(0,376 - q_t) = \log 0,376 - \frac{7,157}{2,303} \times t$	0,037
	2,5	3,11	$\log(0,784 - q_t) = \log 0,784 - \frac{3,394}{2,303} \times t$	0,025
	5,0	4,86	$\log(0,792 - q_t) = \log 0,792 - \frac{7,628}{2,303} \times t$	0,026
	7,5	7,12	$\log(0,800 - q_t) = \log 0,800 - \frac{6,751}{2,303} \times t$	0,055
	10,0	10,53	$\log(1,660 - q_t) = \log 1,660 - \frac{6,579}{2,303} \times t$	0,048
Zinco	1,0	1,12	$\log(0,356 - q_t) = \log 0,356 - \frac{7,320}{2,303} \times t$	0,022
	2,5	2,55	$\log(0,536 - q_t) = \log 0,536 - \frac{5,829}{2,303} \times t$	0,011
	5,0	5,18	$\log(0,840 - q_t) = \log 0,840 - \frac{15,852}{2,303} \times t$	0,011
	7,5	7,44	$\log(0,964 - q_t) = \log 0,964 - \frac{10,361}{2,303} \times t$	0,014
	10,0	10,33	$\log(1,360 - q_t) = \log 1,360 - \frac{10,742}{2,303} \times t$	0,020

Da análise da Tabela 5.6 e Figura 5.9, verifica-se a diminuição de pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com Cr, de aproximadamente 6,95 (início) para 5,60 (final) (se bem que esteve quase sempre acima de 6). Verificou-se uma descida deste parâmetro logo nos primeiros 15 minutos de ensaio, repetindo-se até ao final (24 h) (sem ter havido remoção significativa de Cr). Ou seja, esta descida de pH foi só devida à dissociação de iões H^+ do complexo argilo-coloidal. Situação similar foi verificada por Dias (2014) usando 1,0 g de solo residual granítico e C_i de Cr de 3,0 mg/L, 6,0 mg/L e 10 mg/L. A temperatura variou de 20,0°C (início) para 19,9°C (final).

Na Tabela 5.6 e Figura 5.14 é possível observar que as concentrações de equilíbrio foram atingidas entre 2 h e 5 h de contacto, tendo sido observadas eficiências de remoção (ER) de Cr de 9,6%, 4,7%, 9,6%, 8,3% e 10,1% para as concentrações de equilíbrio (C_e) de 0,85 mg/L, 2,22 mg/L, 5,08 mg/L, 6,31 mg/L e 8,68 mg/L, respetivamente.

As taxas de sorção (q_s) de Cr (Figura 5.19 e Tabela 5.11) foram de 0,036 mg/g, 0,044 mg/g, 0,216 mg/g, 0,228 mg/g e 0,392 mg/g para as concentrações de equilíbrio (C_e) de 0,85 mg/L, 2,22 mg/L, 5,08 mg/L, 6,31 mg/L e 8,68 mg/L, respetivamente. Verifica-se que q_s variou em função de C_i de Cr, tendo sido maior para a C_i mais elevada (10 mg/L) e menor para a C_i mais baixa (1 mg/L). Nos ensaios de Dias (2014), a capacidade de sorção no equilíbrio (q_s) foi também pouco significativa, tendo variado entre 0,004 mg Cr/g e 0,024 mg Cr/g para as concentrações selecionadas.

Analisando a Tabela 5.7 e Figura 5.10, verificou-se a diminuição de pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com Cu de aproximadamente 6,09 (início) para 4,89 (final). A referida descida constatou-se logo nos primeiros 15 minutos de ensaio, repetindo-se até ao final (24 h) tal como observado para o Cr. No entanto, a remoção deste metal já foi mais significativa, tal como verificado no estudo de Dias (2014). A temperatura variou de 19,9°C (início) para 19,6°C (final).

A partir da análise da Tabela 5.7 e Figura 5.15, constata-se que as concentrações de equilíbrio foram atingidas entre 5 h e 11 h de contacto, tendo sido observadas eficiências de remoção (ER) de Cu de 52,2%, 68,3%, 19,4%, 19,7% e 20,6% para as concentrações de equilíbrio de 0,44 mg/L, 0,71 mg/L, 4,31 mg/L, 5,84 mg/L e 8,05 mg/L, respetivamente.

As taxas de sorção (q_s) de Cu (Figura 5.20 e Tabela 5.11) foram de 0,192 mg/g, 0,612 mg/g, 0,416 mg/g, 0,572 mg/g e 0,833 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,44 mg/L, 0,71 mg/L, 4,31 mg/L, 5,84 mg/L e 8,05 mg/L, respetivamente. O valor de q_s foi mais elevado para a C_i mais elevada (10 mg/L) e menor para a C_i mais baixa (1 mg/L). O mesmo foi verificado por Dias (2014), tendo obtido q_s de 0,376 mg Cu/g (C_i de 10 mg/L) e 0,072 mg Cu/g (C_i de 3 mg/L).

Na Tabela 5.8 e Figura 5.11, verifica-se a diminuição de pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com Ni de aproximadamente 6,06 (início) para 5,18 (final). Tal como para o Cr e Cu, esta diminuição verificou-se logo nos primeiros 15 minutos de ensaio, repetindo-se até ao final (24 h). A temperatura variou de 19,3°C (início) para 18,3°C (final).

Os resultados presentes na Tabela 5.8 e Figura 5.16, permitem observar que as concentrações de equilíbrio foram atingidas entre 2 h, 5 h e 11 h de contacto, tendo sido observadas eficiências de remoção (ER) de Ni de 79,2%, 59,0%, 35,9%, 31,2% e 25,3% para as concentrações de equilíbrio de 0,20 mg/L, 1,18 mg/L, 3,18 mg/L, 5,13 mg/L e 7,55 mg/L, respetivamente.

As taxas de sorção de Ni (Figura 5.21 e Tabela 5.11) foram de 0,304 mg/g, 0,68 mg/g, 0,712 mg/g, 0,932 mg/g e 1,024 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,20 mg/L, 1,18 mg/L, 3,18 mg/L, 5,13 mg/L e 7,55 mg/L, respetivamente. O valor de q_s foi, tal como para o Cr e Cu, mais elevado para a C_i mais elevada (10 mg/L) e menor para a C_i mais baixa (1 mg/L).

Da análise da Tabela 5.9 e Figura 5.12, verifica-se a diminuição de pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com Pb de aproximadamente 6,29 (início) para 4,74 (final). Tal como para o Cr, Cu e Ni, esta diminuição ocorreu logo nos primeiros 15 minutos de ensaio, repetindo-se até ao final (24 h). A temperatura variou de 22,2°C (início) para 19,1°C (final).

Os resultados presentes na Tabela 5.9 e Figura 5.17 permitem observar que as concentrações de equilíbrio foram atingidas entre 2 h e 5 h de contacto, tendo sido observadas eficiências de remoção (ER) de Pb de 83,2%, 63,0%, 40,7%, 28,1% e 39,4% para as concentrações de equilíbrio de 0,19 mg/L, 1,15 mg/L, 2,88 mg/L, 5,12 mg/L e 6,38 mg/L, respetivamente.

As taxas de sorção de Pb (Figura 5.22 e Tabela 5.11) foram de 0,376 mg/g, 0,784 mg/g, 0,792 mg/g, 0,800 mg/g e 1,660 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,19 mg/L, 1,15 mg/L, 2,88 mg/L, 5,12 mg/L e 6,38 mg/L, respetivamente. O valor de q_s , tal como nos metais anteriores, foi também mais elevado para a C_i mais elevada (10 mg/L) e menor para a C_i mais baixa (1 mg/L).

Analizando a Tabela 5.10 e Figura 5.13, verifica-se uma diminuição de pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com Zn de aproximadamente 6,10 (início) para 5,00 (final). Tal como para os outros quatro metais, Cr, Cu, Ni e Pb, a diminuição de pH ocorreu logo nos primeiros 15 minutos de ensaio, repetindo-se até ao final (24 h). Situação similar foi verificada por Dias (2014). A temperatura variou de 19,1°C (início) para 21,8°C (final).

Os resultados que se apresentam na Tabela 5.10 e Figura 5.18, permitem observar que as concentrações de equilíbrio foram atingidas às 2h de contacto, tendo sido observadas

eficiências de remoção (ER) de Zn de 79,5%, 52,5%, 40,5%, 32,4% e 32,9% para as concentrações de equilíbrio de 0,23 mg/L, 1,21 mg/L, 3,08 mg/L, 5,03 mg/L e 6,93 mg/L, respetivamente.

As taxas de sorção de Zn (Figura 5.23 e Tabela 5.11) foram de 0,356 mg/g, 0,536 mg/g, 0,840 mg/g, 0,964 mg/g e 1,360 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,23 mg/L, 1,21 mg/L, 3,08 mg/L, 5,03 mg/L e 6,93 mg/L, respetivamente. No estudo de Dias (2014), a capacidade de sorção no equilíbrio (q_s) variou entre 0,108 mg Zn/g (C_i de 3 mg/L) e 0,4 mg Zn/g (C_i de 10 mg/L).

Pode então concluir-se que nos ensaios com Cr, a descida de pH terá estado associada à dissociação de H^+ do complexo argilo-coloidal por hidratação de unidades tetraédricas e octaédricas, ao passo que, nos ensaios com Cu, Ni, Pb e Zn, além da referida dissociação, terá também ocorrido permuta iónica entre os iões H^+ e iões Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} (daí os valores de pH serem mais baixos nos ensaios com estes quatro iões).

Para todos os metais, exceto o Cr, as ER foram superiores para as C_i mais baixas (1,0 mg/L e 2,5 mg/L) e os valores de q_s superiores para as C_i mais elevadas (10 mg/L). A sequência para a cinética de remoção de metais traduz-se em $Cr < Cu < Ni < Zn < Pb$.

5.2.2. Isotérmicas de sorção para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

Nas Tabelas 5.12 a 5.16 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, após um período de agitação de 24 horas.

Tabela 5.12: Resultados dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cr, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2

Massa de solo (g)	Tempo de ensaio						
	0 horas				24 horas		
	C_i (teórica) (mg/L)	C_i (experimental) (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C_f (mg/L)	pH	Temp. (°C)
0,1	1,0	0,88	6,71	21,00	0,91	6,30	23,20
	5,0	4,83	6,42	21,30	4,62	6,48	23,00
	10,0	9,78	6,98	21,10	9,46	6,59	23,10
0,5	1,0	0,94	6,20	19,90	0,85	6,34	19,90
	5,0	5,62	6,71	19,90	5,21	6,19	20,10
	10,0	9,66	6,95	20,00	8,73	6,30	19,90
1,0	1,0	0,93	6,45	20,60	0,81	5,67	23,20
	5,0	4,92	6,87	20,50	3,88	5,74	24,10
	10,0	9,93	6,99	20,50	8,54	5,98	24,00

Tabela 5.13: Resultados dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Cu, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2

Massa de solo (g)	Tempo de ensaio						
	0 horas				24 horas		
	C _i (teórica) (mg/L)	C _i (experimental) (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)	pH	Temp. (°C)
0,1	1,0	0,96	6,38	21,10	0,14	6,08	23,30
	5,0	4,93	6,10	21,10	4,02	5,58	23,50
	10,0	10,08	5,54	21,10	8,34	5,22	23,20
0,5	1,0	0,92	6,09	19,80	0,46	5,46	19,60
	5,0	5,35	5,21	19,80	4,38	5,01	19,80
	10,0	10,13	5,10	19,90	8,13	4,95	19,60
1,0	1,0	0,56	6,03	20,00	0,03	5,69	23,30
	5,0	5,22	5,65	20,20	4,18	5,05	23,80
	10,0	10,08	5,44	20,30	7,88	4,89	23,70

Tabela 5.14: Resultados dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Ni, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2

Massa de solo (g)	Tempo de ensaio						
	0 horas				24 horas		
	C _i (teórica) (mg/L)	C _i (experimental) (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)	pH	Temp. (°C)
0,1	1,0	0,34	6,08	19,90	0,10	5,71	18,10
	5,0	5,14	5,77	20,00	3,71	5,48	18,00
	10,0	9,87	5,66	19,90	6,56	5,35	18,30
0,5	1,0	0,96	6,06	19,30	0,22	5,39	18,30
	5,0	4,96	5,94	19,20	3,20	5,20	18,40
	10,0	10,11	6,02	19,00	7,54	5,18	18,30
1,0	1,0	0,57	5,96	19,90	0,05	5,49	18,00
	5,0	5,11	5,88	19,90	3,15	5,32	18,20
	10,0	9,78	5,77	19,80	6,67	5,05	18,10

Tabela 5.15: Resultados dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Pb, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2

Massa de solo (g)	Tempo de ensaio						
	0 horas				24 horas		
	C _i (teórica) (mg/L)	C _i (experimental) (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)	pH	Temp. (°C)
0,1	1,0	0,70	5,92	22,20	0,04	5,84	20,10
	5,0	4,94	5,37	22,30	2,61	5,35	20,00
	10,0	9,85	5,06	22,30	4,97	4,97	19,80
0,5	1,0	1,13	6,29	21,50	0,18	5,48	19,30
	5,0	4,86	5,18	22,20	2,96	5,03	19,20
	10,0	10,53	5,01	22,00	6,38	4,96	19,10
1,0	1,0	0,92	6,10	22,60	0,03	5,47	21,50
	5,0	5,22	5,38	22,60	2,73	5,36	21,40
	10,0	9,90	5,12	22,50	4,92	5,07	21,30

Tabela 5.16: Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com Zn, obtidos na Fase experimental II, Séries II.3, II.1 e II.2

Massa de solo (g)	Tempo de ensaio						
	0 horas				24 horas		
	C _i (teórica) (mg/L)	C _i (experimental) (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)	pH	Temp. (°C)
0,1	1,0	0,84	6,09	22,50	0,37	5,88	20,30
	5,0	4,84	5,72	22,40	2,98	5,45	20,30
	10,0	9,41	5,59	22,30	6,34	5,37	20,30
0,5	1,0	1,12	6,10	19,10	0,21	5,64	21,80
	5,0	5,18	5,90	19,00	3,07	5,11	22,30
	10,0	10,33	5,91	19,00	7,00	5,05	22,50
1,0	1,0	0,87	6,48	23,30	0,06	5,52	21,50
	5,0	5,04	5,86	23,70	2,71	5,27	21,60
	10,0	10,06	5,78	22,80	6,46	5,22	21,50

Para determinar o modelo com melhor ajustamento aos resultados, determinaram-se os valores das variáveis características dos modelos de Freundlich (Eq.3.27) e de Langmuir (Eq.3.29), por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados pelos modelos e os valores experimentais, que se traduziram no cálculo do erro médio quadrático EMQ (Eq.3.18). Os resultados são apresentados na Tabela 5.17 e nas Figuras 5.24 a 5.28.

Verifica-se que o modelo de Freundlich é o que melhor explica a isotérmica de equilíbrio para a remoção de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no fino do solo, para concentrações até 10 mg/L. Dias (2014)

verificou que para concentrações até 10 mg/L e massas de solo residual granítico de 1,0 g, 5,0 g e 10 g, o modelo de Freundlich é o que melhor explica a isotérmica de equilíbrio para a remoção de Cr e Cu, sendo a remoção de Zn explicada pelo modelo de Langmuir.

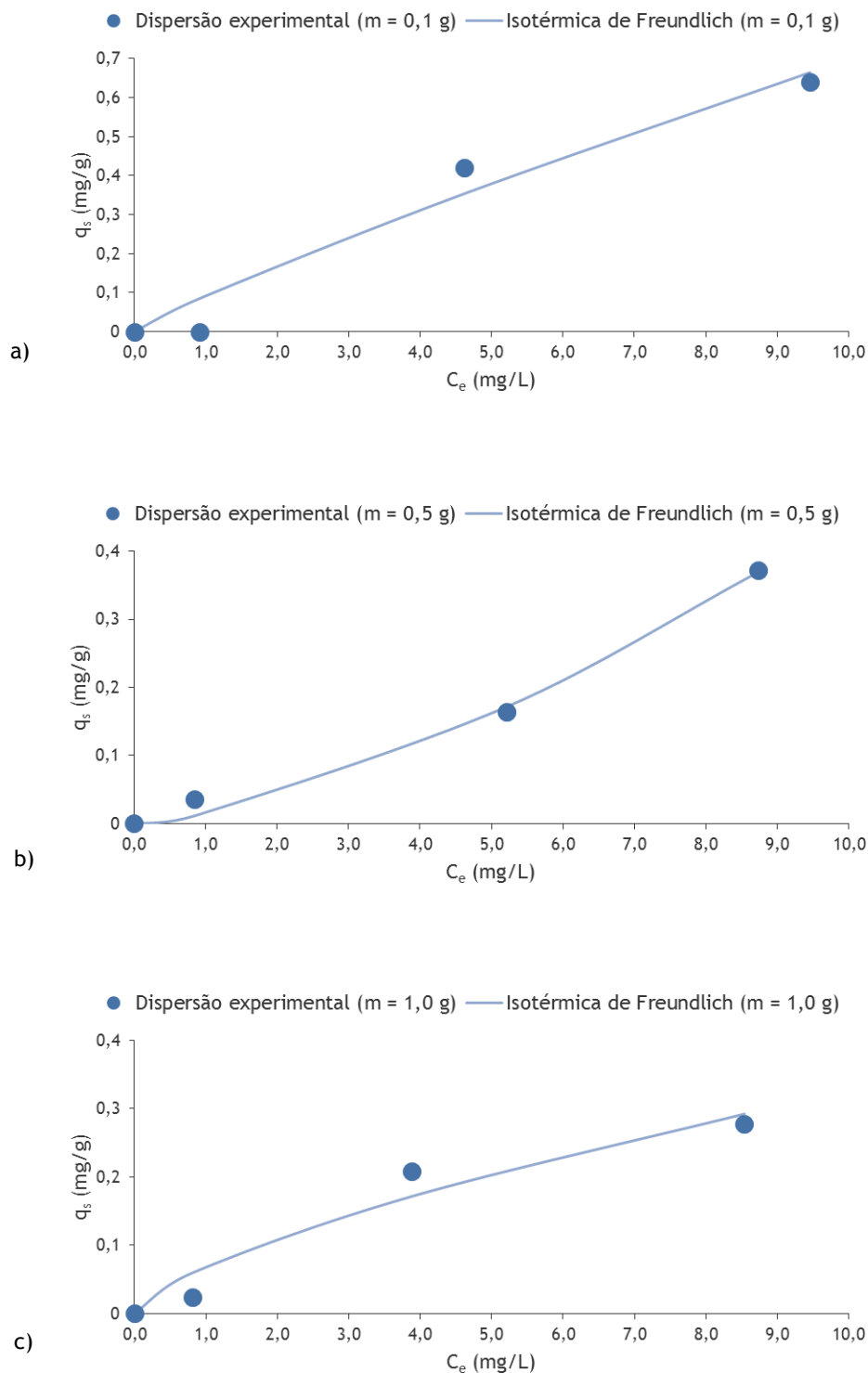


Figura 5.24: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Cr e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.1, II.1.1 e II.2.1)

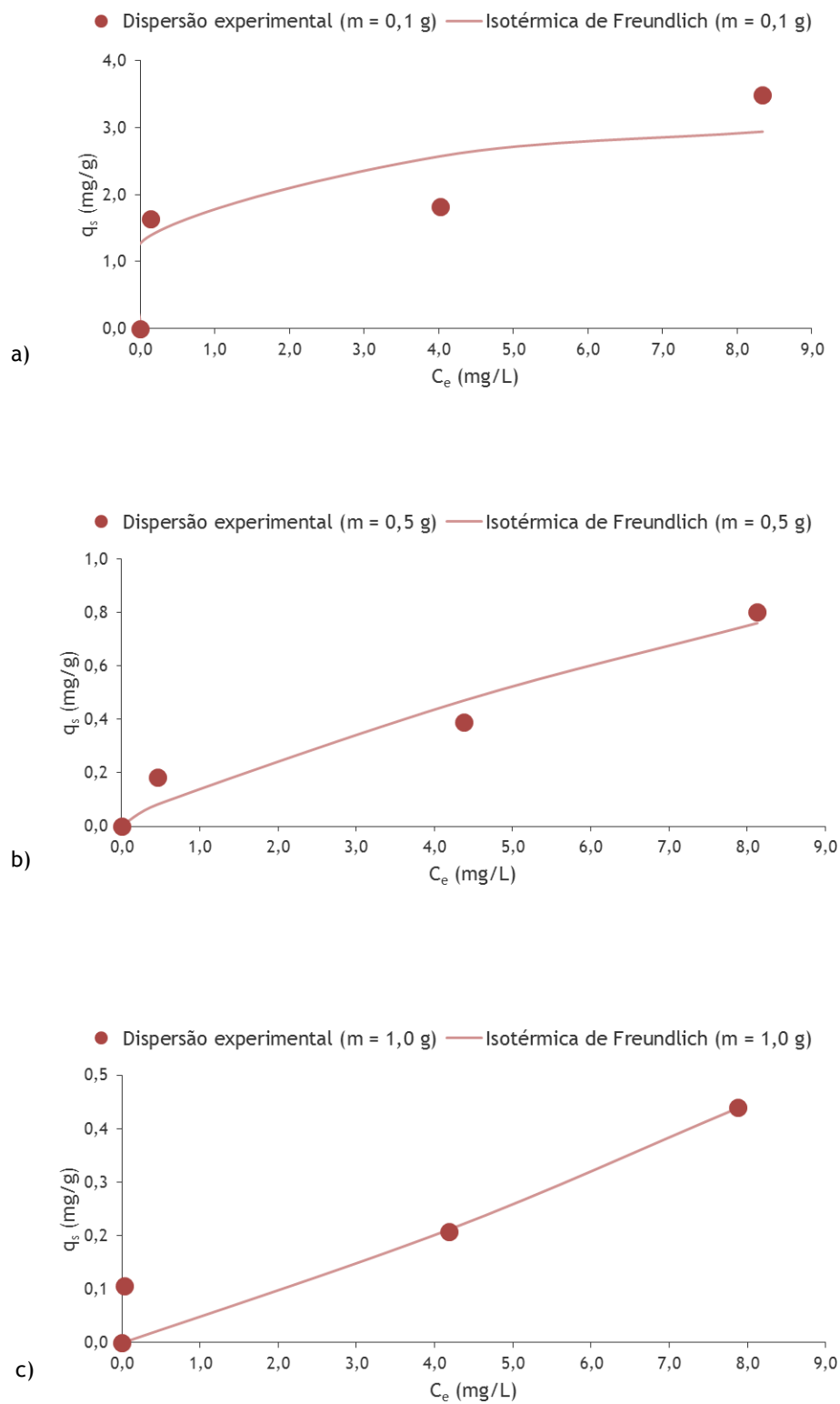


Figura 5.25: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Cu e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.2, II.1.2 e II.2.2)

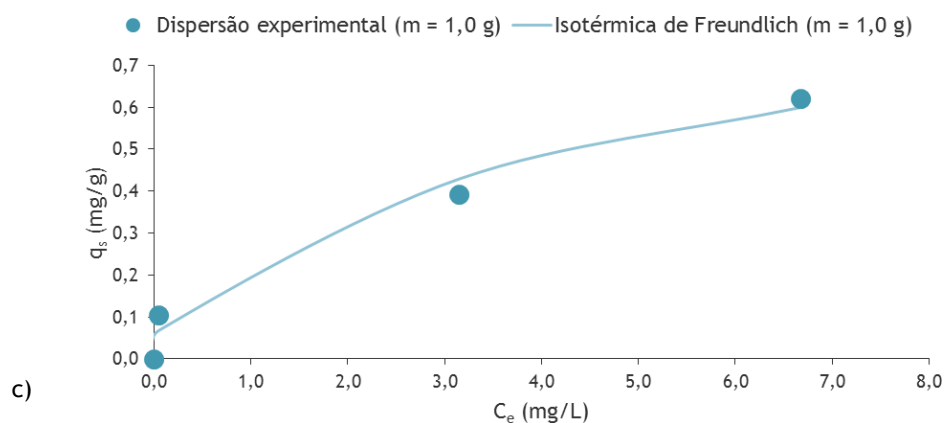
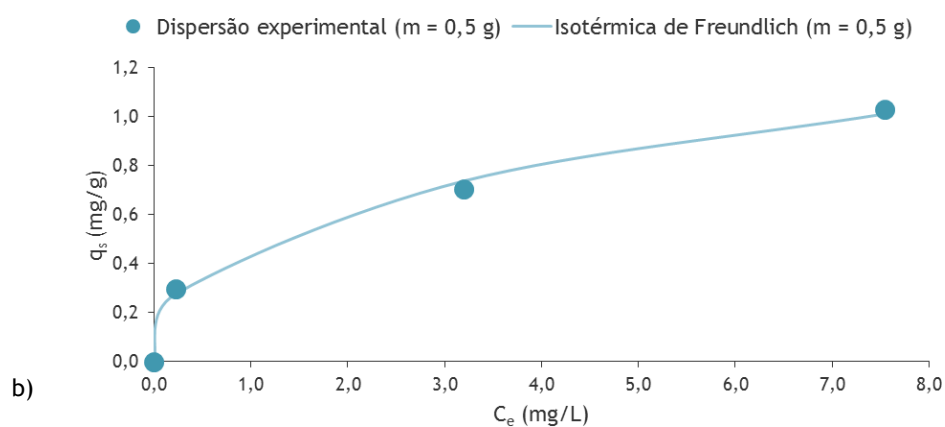
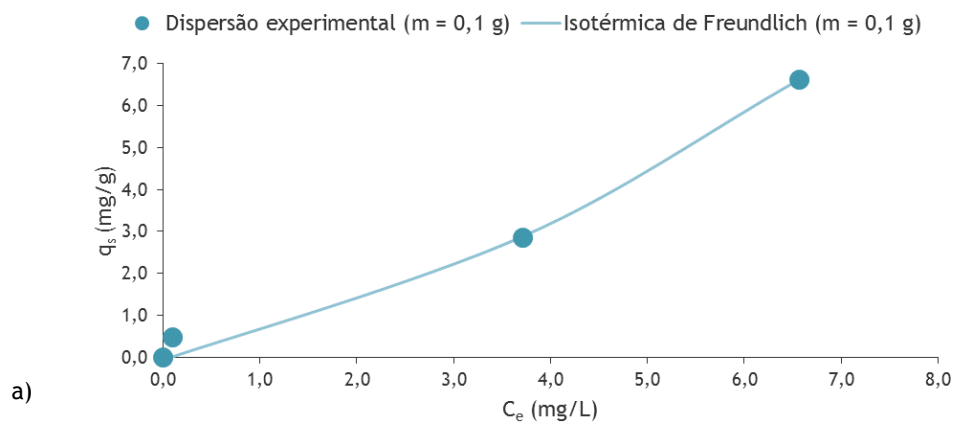


Figura 5.26: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Ni e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.3, II.1.3 e II.2.3)

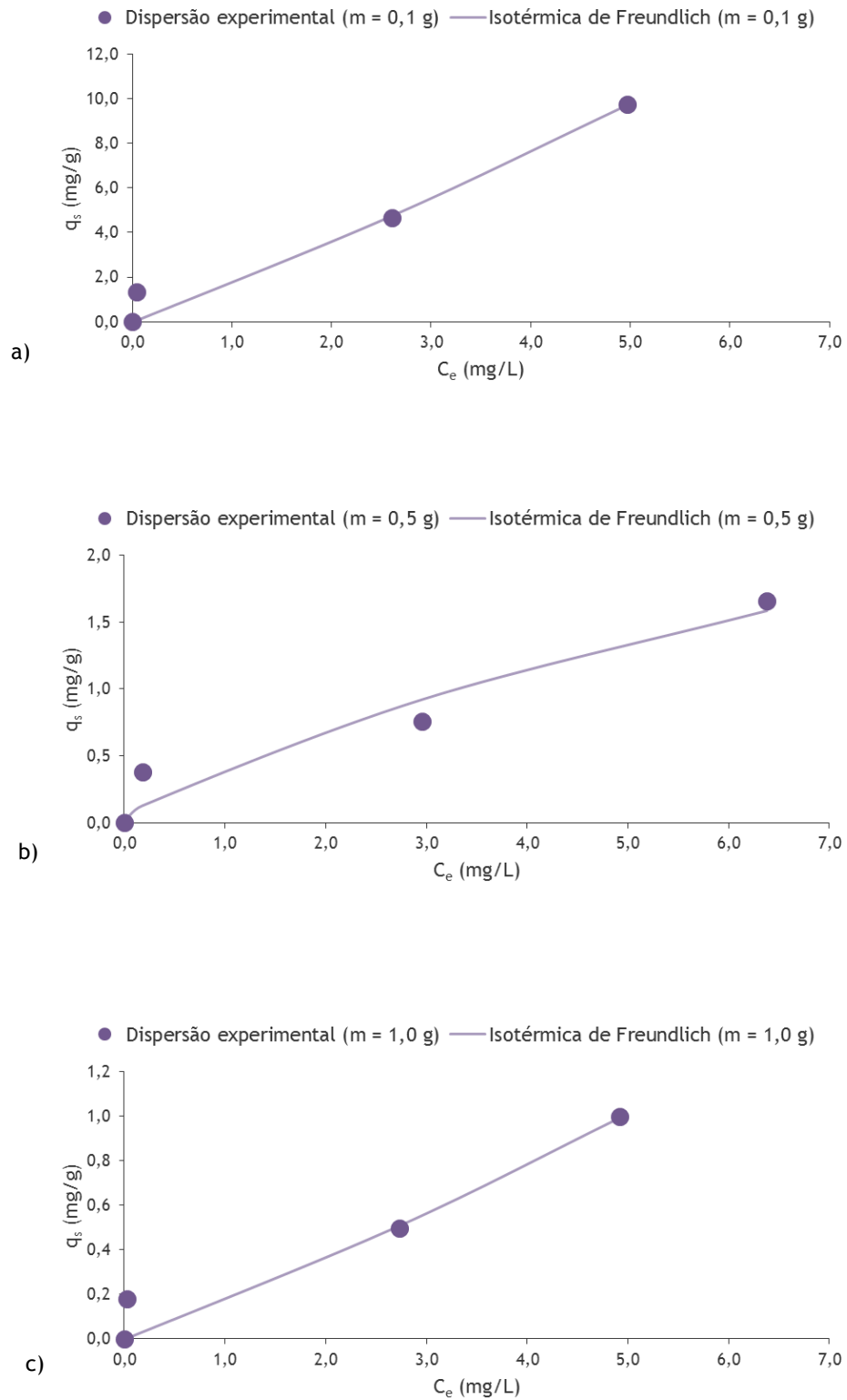


Figura 5.27: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Pb e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.4, II.1.4 e II.2.4)

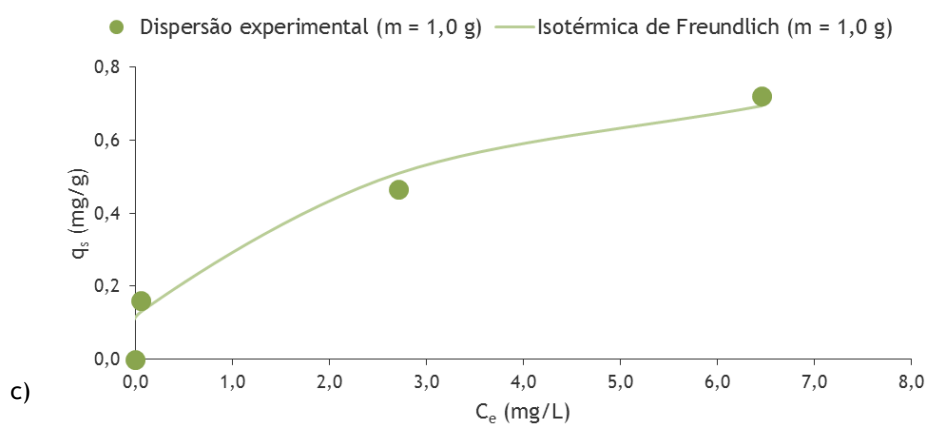
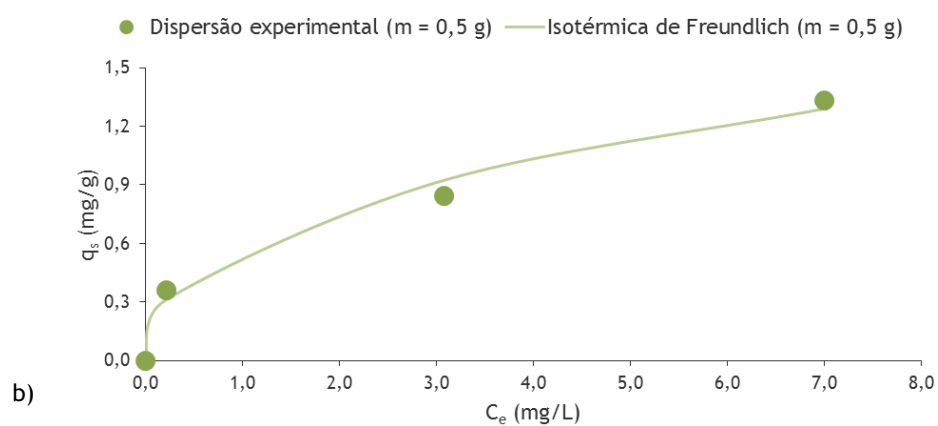
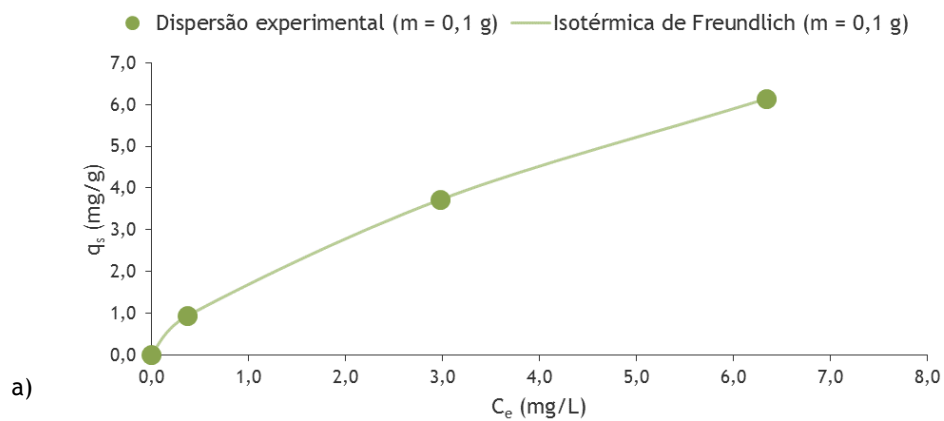


Figura 5.28: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com Zn e massas de fino do solo de a) 0,1 g, b) 0,5 g e c) 1,0 g (Ensaio II.3.5, II.1.5 e II.2.5)

Tabela 5.17: Expressões e parâmetros característicos do modelo de Freundlich para o Cr, Cu, Ni, Pb e Zn

Metal	Massa (m) (g)	Modelo de Freundlich para a isotérmica		
		$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
		K _f	n	EMQ
Crômio	0,1	0,092	1,137	0,144
	0,5	0,015	0,673	0,063
	1,0	0,068	1,478	0,152
Cobre	0,1	1,994	5,467	0,225
	0,5	0,150	1,291	0,151
	1,0	0,041	0,867	0,211
Níquel	0,1	0,424	0,685	0,064
	0,5	0,480	2,715	0,033
	1,0	0,258	2,247	0,076
Chumbo	0,1	1,636	0,900	0,117
	0,5	0,429	1,417	0,166
	1,0	0,161	0,877	0,155
Zinco	0,1	1,807	1,511	0,001
	0,5	0,584	2,457	0,064
	1,0	0,357	2,803	0,068

Da análise da Tabela 5.12 e Figura 5.24-a), para 0,1 g de fino do solo, a taxa de sorção (q_s) de Cr foi de 0,085 mg/g, 0,354 mg/g e 0,664 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,91 mg/L, 4,62 mg/L e 9,46 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,98 (início) para 6,30 (final). A temperatura variou de 21,3°C (início) para 23,0°C (final).

A Tabela 5.12 e Figura 5.24-b), mostram que, para 0,5 g de fino do solo, a taxa de sorção (q_s) de Cr foi de 0,012 mg/g, 0,171 mg/g e 0,369 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,85 mg/L, 5,21 mg/L e 8,73 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,95 (início) para 6,19 (final). A temperatura variou de 20,0°C (início) para 19,9°C (final).

Analisando a Tabela 5.12 e Figura 5.24-c), para 1,0 g de fino do solo, a taxa de sorção (q_s) de Cr foi de 0,059 mg/g, 0,171 mg/g e 0,292 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,81 mg/L, 3,88 mg/L e 8,54 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,99 (início) para 5,67 (final). A temperatura variou de 20,6°C (início) para 23,2°C (final).

Verifica-se que as taxas de sorção (q_s) para o Cr foram superiores para os valores de C_i mais elevados (10 mg/L) e também superiores para menores valores de massa (m de 0,1 g). No estudo de Dias (2014) para massas de 1,0 g, 5,0 g e 10,0 g de solo, a massa removida foi de 0,46 mg/g, 0,043 mg/g e 0,024 mg/g, respetivamente, para C_e de 10 mg/L. Situação esta similar à verificada no presente estudo.

Para 0,1 g de fino do solo (Tabela 5.13 e Figura 5.25-a) a taxa de sorção (q_s) de Cu foi de 1,392 mg/g, 2,572 mg/g e 2,939 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,14 mg/L, 4,02 mg/L e 8,34 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,38 (início) para 5,22 (final). A temperatura variou de 21,1°C (início) para 23,2°C (final).

Para 0,5 g de fino do solo (Tabela 5.13 e Figura 5.25-b) a taxa de sorção (q_s) de Cu foi de 0,082 mg/g, 0,471 mg/g e 0,760 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,46 mg/L, 4,38 mg/L e 8,13 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,09 (início) para 4,95 (final). A temperatura variou de 19,9°C (início) para 19,6°C (final).

Para 1,0 g de fino do solo (Tabela 5.13 e Figura 5.25-c) a taxa de sorção (q_s) de Cu foi de 0,001 mg/g, 0,211 mg/g e 0,439 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,03 mg/L, 4,18 mg/L e 7,88 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,03 (início) para 4,89 (final). A temperatura variou de 20,3°C (início) para 23,3°C (final).

Verifica-se que as taxas de sorção (q_s) para o Cu foram superiores para os valores de C_i mais elevados (10 mg/L) e também superiores para menores valores de massa (m de 0,1 g). No estudo de Dias (2014) para massas de 1,0 g, 5,0 g e 10,0 g de solo, a massa removida foi de 7,05 mg/g, 1,82 mg/g e 0,8 mg/g, respetivamente, para C_e de 3,1 mg/L, 1,30 mg/L e 2,1 mg/L, respetivamente.

Os resultados são superiores aos apresentados por Chaari *et al.* (2011), que utilizaram uma rocha argilosa na área El Hamma na Tunísia, tendo obtido um valor de q_s de 0,021 mg Cu/g com uma C_i de metais pesados de 0,5 mg/L e utilizando massas de argila de 0,5 a 5,5 g. Apesar da argila ter uma superfície específica elevada (cerca de 490 m²/g), o elevado pH da solução (entre 8 e 10) não terá favorecido a adsorção de Cu, que foi praticamente removido por complexação e precipitação na forma de hidróxidos e carbonatos. Tal facto parece indicar que o pH tem muito mais influência na remoção de metais do que a superfície específica do material.

Por outro lado, Talaat *et al.* (2011) num estudo realizado com caulino bruto egípcio e bentonites tratadas com cálcio e sódio (Ca-B e Na-B) para a remoção de metais pesados de águas poluídas, mostrou que q_s aumentou com o aumento de C_e , tal como observado no presente estudo e também por Dias (2014), tendo sido observados valores mais elevados de massa removida e de massa de Cu na solução aquosa, de cerca de 12 mg Cu/g para C_e de 8 mg/L para o caso do solo com Ca-B, e de 4 mg Cu/g para o caso do caulino bruto. O modelo de Freundlich, foi também o que melhor se ajustou aos resultados obtidos.

Analisando a Tabela 5.14 e Figura 5.26-a, para 0,1 g de fino do solo a taxa de sorção (q_s) de Ni foi de 0,015 mg/g, 2,877 mg/g e 6,614 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,10 mg/L,

3,71 mg/L e 6,56 mg/L, respectivamente. O pH variou entre 6,08 (início) para 5,35 (final). A temperatura variou de 20,0°C (início) para 18,0°C (final).

A Tabela 5.14 e Figura 5.26-b, mostram que para 0,5 g de fino do solo, a taxa de sorção (q_s) de Ni foi de 0,275 mg/g, 0,737 mg/g e 1,010 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,22 mg/L, 3,20 mg/L e 7,54 mg/L, respectivamente. O pH variou entre 6,06 (início) para 5,18 (final). A temperatura variou de 19,3°C (início) para 18,3°C (final).

Da análise da Tabela 5.14 e Figura 5.26-c, para 1,0 g de fino do solo, a taxa de sorção (q_s) de Ni foi de 0,068 mg/g, 0,429 mg/g e 0,599 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,05 mg/L, 3,15 mg/L e 6,67 mg/L, respectivamente. O pH variou entre 5,96 (início) para 5,05 (final). A temperatura variou de 19,9°C (início) para 18,0 °C (final).

Verifica-se que as taxas de sorção (q_s) para o Ni foram superiores para os valores de C_i mais elevados (10 mg/L) e também, no geral, superiores para menores valores de massa (m de 0,1 g), com exceção para a C_e mais baixa.

Os resultados são também superiores aos apresentados por Chaari *et al.* (2011), que utilizaram uma rocha argilosa na área El Hamma na Tunísia, tendo obtido um valor de q_s de 0,017 mg Ni/g com uma C_i de metais pesados de 0,43 mg/L e utilizando massas de argila de 0,5 a 5,5 g. Tal como verificaram para o Cu, apesar da argila ter uma superfície específica elevada (cerca de 490 m²/g), o elevado pH da solução (entre 8 e 10) não terá favorecido a adsorção de Ni, que foi praticamente removido por complexação e precipitação na forma de hidróxidos e carbonatos. Tal fato parece indicar que o pH tem muito mais influência na remoção de metais do que a superfície específica do material.

Para 0,1 g de fino do solo Tabela 5.15 e Figura 5.27-a, a taxa de sorção (q_s) de Pb foi de 0,046 mg/g, 4,752 mg/g e 9,721 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,04 mg/L, 2,61 mg/L e 4,97 mg/L, respectivamente. O pH variou entre 5,92 (início) para 4,97 (final). A temperatura variou de 22,3°C (início) para 19,8°C (final).

Para 0,5 g de fino do solo Tabela 5.15 e Figura 5.27-b, a taxa de sorção (q_s) de Pb foi de 0,128 mg/g, 0,922 mg/g e 1,586 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,18 mg/L, 2,96 mg/L e 6,38 mg/L, respectivamente. O pH variou entre 6,29 (início) para 4,96 (final). A temperatura variou de 22,2°C (início) para 19,1°C (final).

Para 1,0 g de fino do solo Tabela 5.15 e Figura 5.27-c, a taxa de sorção (q_s) foi de 0,003 mg/g, 0,507 mg/g e 0,992 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,03 mg/L, 2,73 mg/L e 4,92 mg/L, respectivamente. O pH variou entre 6,10 (início) para 5,07 (final). A temperatura variou de 22,6°C (início) para 21,3°C (final).

Verifica-se que as taxas de sorção (q_s) para o Pb foram superiores para os valores de C_i mais elevados (10 mg/L) e também, no geral, superiores para menores valores de massa (m de 0,1 g), com exceção para a C_e mais baixa.

Da análise da Tabela 5.16 e Figura 5.28-a, para 0,1 g de fino do solo, a taxa de sorção (q_s) de Zn foi de 0,936 mg/g, 3,724 mg/g e 6,138 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,37 mg/L, 2,98 mg/L e 6,34 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,09 (início) para 5,37 (final). A temperatura variou de 22,5°C (início) para 20,3°C (final).

A Tabela 5.16 e Figura 5.28-b, mostram que para 0,5 g de fino do solo, a taxa de sorção (q_s) de Zn foi de 0,309 mg/g, 0,922 mg/g e 1,289 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,21 mg/L, 3,07 mg/L e 7,00 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,10 (início) para 5,05 (final). A temperatura variou de 19,1°C (início) para 21,8°C (final).

Analisando a Tabela 5.16 e Figura 5.28-c, para 1,0 g de fino do solo, a taxa de sorção (q_s) de Zn foi de 0,131 mg/g, 0,509 mg/g e 0,694 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,06 mg/L, 2,71 mg/L e 6,46 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 6,48 (início) para 5,22 (final). A temperatura variou de 23,7°C (início) para 21,5°C (final).

Verifica-se que as taxas de sorção (q_s) para o Zn foram superiores para os valores de C_i mais elevados (10 mg/L) e também, no geral, superiores para menores valores de massa (m de 0,1 g). Dias (2014) para massas de 1,0 g, 5,0 g e 10,0 g de solo, obteve massas removidas de 9,1 mg Zn/g, 1,6 mg Zn/g e 0,94 mg Zn/g, respetivamente, para C_e de 1,8 mg/L, 0,5 mg/L e 1,0 mg/L, respetivamente. No estudo de Talaat *et al.* (2011) a q_s aumentou com o aumento de C_e , tal como no presente estudo, mas apresenta no geral valores mais elevados de massa removida e de massa de Zn na solução aquosa, com valores máximos de 12 mg Zn/g para C_e de 8 mg/L (para os solos com Ca-B e Na-B) e de 6 mg Zn/g para 8 mg/L no caso do caulino bruto.

Em todos os ensaios em *batch* (Fase experimental II), na generalidade, observou-se uma diminuição do pH logo após 15 minutos de contacto, continuando a decrescer ao longo do tempo até às 24 horas de duração dos ensaios. Nos ensaios realizados durante 24 horas com Cr (Tabelas 5.6 e 5.12), em que este metal não foi adsorvido, o pH variou entre 6,95 e 5,60 e entre 6,99 e 5,67, respetivamente. Esta diminuição terá estado, provavelmente, associada à libertação de iões H^+ para o meio aquoso devido à hidrólise de estruturas tetraédricas $Si-O_4$ e octaédricas $(Al,Fe,Mg)-O$, que teriam passado a $Si-OH$ e $(Al,Fe,Mg)-OH$, tal como referido por Costa (2011) e comprovado experimentalmente por Koppelman *et al.* (1980), bem como a uma eventual hidratação de óxidos de alumínio e ferro que poderá ter reduzido a concentração de OH^- em solução, se bem que a formação de hidróxidos é referenciada para pH mais elevado (acima de 6), e que nos ensaios com Cr se verificou, pois o pH esteve quase sempre acima de 6.

A remoção do ião Cr^{3+} não terá ocorrido nestes ensaios porque o pH ideal para a sua adsorção eletrostática e permuta iónica situa-se entre 2 e 4 (Wu *et al.*, 2008), quando este catião metálico é mais competitivo que o H^+ nas ligações com estruturas tetraédricas e octaédricas, devido à sua carga $3+$. Segundo Csobán *et al.* (1998), para este intervalo de pH, a adsorção de Cr^{3+} é lenta e ocorre por ligação eletrostática a estruturas Si-O_4 e $(\text{Al,Fe,Mg})\text{-O}$, sendo necessários tempos de contacto mais elevados e pH mais próximos de 4 para a adsorção eletrostática ou a permuta catiónica serem mais eficientes. De outra forma, o pH ideal para a sua remoção por complexação e precipitação na forma de hidróxidos só ocorre significativamente para pH superior a 6 (LeClaire, 1985; Csobán *et al.*, 1998; Fike, 2001; Chaari *et al.*, 2011), o que no geral aconteceu.

Nos ensaios em *batch* onde se observou a remoção dos iões Cu^{2+} (Tabelas 5.7 e 5.13), Ni^{2+} (Tabelas 5.8 e 5.14), Pb^{2+} (Tabelas 5.9 e 5.15) e Zn^{2+} (Tabelas 5.10 e 5.16), o pH diminuiu de 6,09 para 4,89 e 6,38 para 4,89, nos ensaios com Cu, respetivamente, de 6,06 para 5,18 e 6,08 para 5,05, nos ensaios com Ni, respetivamente, de 6,29 para 4,74 e 6,29 para 4,96, nos ensaios com Pb, respetivamente e de 6,10 para 5,00 e 6,48 para 5,05, nos ensaios com Zn, respetivamente, tendo diminuído para valores próximos de 5,00 nos ensaios com os quatro metais, logo após 15 minutos de contacto. Este facto poderá ser explicado, quer pela libertação de H^+ para o meio aquoso devido à hidrólise de estruturas tetraédricas e octaédricas, quer pela permuta deste catião com os catiões metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , embora possa parecer ter existido troca catiónica com os catiões Al^{3+} e Fe^{3+} que estavam presentes no complexo argilo-coloidal (Tabelas 5.3 e 5.4, Capítulo 5) e diminuição de OH^- devido à hidratação de óxidos de ferro e alumínio.

LeClaire (1985) indica que a permuta catiónica de H^+ , Al^{3+} e Fe^{3+} por catiões metálicos como o Cu^{2+} e Zn^{2+} é favorecida para valores de pH inferiores a 5,5, porque aumenta a força iónica destes catiões para valores baixos de pH, podendo, no entanto, a remoção diminuir quando o pH atinge valores próximos de 1, por aumento das forças de repulsão com os iões H^+ (Koppelman *et al.*, 1980).

A remoção de Cu, Ni, Pb e Zn por complexação e precipitação na forma de hidróxidos não terá ocorrido, pois só tem significado para valores de pH acima de 6 (LeClaire, 1985; Csobán *et al.*, 1998; Fike, 2001; Chaari *et al.*, 2011), que não se observaram nos ensaios em *batch*. Apenas se observaram valores de pH acima de 6,0 para o Cr.

5.2.3. Cinética de reação para CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄

Nas Tabelas 5.18 a 5.21 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo da cinética de reação com matéria orgânica (determinada como CQO), amônio ou azoto amoniacal (N-NH₄), nitrato ou azoto nítrico (N-NO₃) e fosfato (P-PO₄), que surgem também amplamente referenciados na bibliografia consultada (Tchobanoglous *et al.*, 2003; Albuquerque, 2003; Wanner *et al.*, 2006; Asano *et al.*, 2007).

Tabela 5.18: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com CQO, obtidos na Fase experimental II, Série II.4, Ensaio II.4.1

Parâmetros	C _i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		7,14	6,68	6,54	6,62	6,52	6,6	6,58
Temp. (°C)		22,20	22,00	22,00	22,00	22,10	21,80	22,20
C (mg/L)	75,0	76,30	71,70	68,70	72,40	66,50¹⁾	70,20	68,30
pH		6,59	6,12	6,09	6,06	6,03	6,04	6,00
Temp. (°C)		22,20	22,00	22,00	22,00	22,10	22,00	22,10
C (mg/L)	100,0	101,20	98,20	97,10	94,20	91,70¹⁾	95,20	96,30
pH		6,58	6,24	6,26	6,18	6,27	6,22	6,20
Temp. (°C)		22,20	22,00	21,80	21,80	21,40	21,60	22,00
C (mg/L)	150,0	152,30	150,40	148,20	145,20	147,30	146,20¹⁾	144,20
pH		6,65	6,30	6,24	6,16	6,20	6,18	6,16
Temp. (°C)		22,20	22,10	21,60	21,70	22,00	21,60	21,80
C (mg/L)	200,0	198,40	191,30	188,90	193,20	190,10¹⁾	191,20	190,50
pH		6,72	6,28	6,22	6,20	6,28	6,21	6,24
Temp. (°C)		22,20	22,10	22,10	22,20	22,30	22,30	22,10
C (mg/L)	300,0	301,40	298,60	294,30	291,20	288,50	286,30¹⁾	288,40
pH		6,85	6,45	6,40	6,26	6,22	6,21	6,22
Temp. (°C)		22,20	22,00	21,90	22,00	22,00	21,80	22,00

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Tabela 5.19: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com N-NH₄, obtidos na Fase experimental II, Série II.4, Ensaio II.4.2

Parâmetros	C _i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,40	6,53	6,23	6,20	6,20	6,18	6,00
Temp. (°C)		22,50	22,50	22,30	22,60	22,60	22,40	22,30
C (mg/L)	5,0	5,16	4,78	4,71	4,75	4,67	4,61 ¹⁾	4,68
pH		5,62	5,60	5,48	5,54	5,60	5,55	5,49
Temp. (°C)		22,50	22,60	22,30	22,40	22,90	22,20	22,50
C (mg/L)	10,0	10,08	9,51	9,23	9,33	9,12 ¹⁾	9,23	9,06
pH		5,53	5,50	5,36	5,37	5,40	5,36	5,28
Temp. (°C)		22,40	22,50	22,40	22,40	22,60	22,30	22,40
C (mg/L)	20,0	20,13	19,25	18,78	18,54	18,13 ¹⁾	18,17	17,12
pH		5,36	5,42	5,25	5,25	5,28	5,24	5,26
Temp. (°C)		22,40	22,40	22,40	22,40	22,60	22,40	22,30
C (mg/L)	30,0	29,88	28,24	27,10	26,17	26,23	25,15 ¹⁾	24,24
pH		5,20	5,25	5,25	5,22	5,25	5,23	5,24
Temp. (°C)		22,60	22,40	22,30	22,40	22,70	22,30	22,30
C (mg/L)	50,0	50,21	47,97	45,26	44,23	41,20	40,23 ¹⁾	39,12
pH		5,10	5,15	5,30	5,41	5,30	5,32	5,20
Temp. (°C)		22,50	22,40	22,20	22,30	22,50	22,40	22,10

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Tabela 5.20: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com N-NO₃, obtidos na Fase experimental II, Série II.4, Ensaio II.4.3

Parâmetros	C _i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,26	5,22	5,32	5,85	6,23	5,43	5,21
Temp. (°C)		22,30	22,20	22,00	22,00	22,20	22,40	22,30
C (mg/L)	2,0	2,88	2,12	3,11	2,92	2,71 ¹⁾	2,75	2,68
pH		6,08	5,68	5,57	5,52	5,62	5,48	5,30
Temp. (°C)		22,40	22,30	22,30	22,40	22,40	22,20	22,40
C (mg/L)	5,0	5,12	5,02	4,96	4,91	4,96	4,87 ¹⁾	4,98
pH		6,06	5,48	5,40	5,40	5,41	5,44	5,24
Temp. (°C)		22,30	22,30	22,30	22,20	22,50	22,20	22,50
C (mg/L)	10,0	10,11	10,18	9,86	9,94	10,16	9,87 ¹⁾	9,81
pH		6,20	5,47	5,36	5,29	5,24	5,21	5,23
Temp. (°C)		22,30	22,20	21,80	21,80	22,30	22,30	22,40
C (mg/L)	15,0	14,89	14,67	14,61	14,78	14,70	14,62 ¹⁾	14,68
pH		6,11	5,36	5,23	5,22	5,13	5,13	5,16
Temp. (°C)		22,30	22,20	22,20	22,20	22,40	22,60	22,30
C (mg/L)	20,0	19,94	20,06	20,12	19,91	19,81 ¹⁾	19,85	19,78
pH		6,06	5,23	5,21	5,19	5,08	5,09	5,22
Temp. (°C)		22,30	22,20	22,30	22,30	22,40	22,30	22,30

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Tabela 5.21: Resultados dos ensaios para o estudo da cinética de reação com P-PO₄, obtidos na Fase experimental II, Série II.4, Ensaio II.4.4

Parâmetros	C _i (teórica) (mg/L)	Tempo de ensaio (h)						
		0	0,25	0,75	2	5	11	24
C (mg/L)	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pH		6,77	6,27	6,40	6,20	5,70	5,87	5,51
Temp. (°C)		22,10	22,10	21,90	21,90	22,30	22,20	22,00
C (mg/L)	2,0	3,12	1,36	0,87	0,66	0,53¹⁾	0,58	0,52
pH		6,84	6,17	6,26	6,47	5,98	6,10	5,97
Temp. (°C)		22,30	22,20	22,10	22,00	22,10	22,00	22,30
C (mg/L)	5,0	5,66	2,12	1,09	0,87	0,56¹⁾	0,49	0,52
pH		7,36	6,63	6,54	6,55	6,61	6,40	6,51
Temp. (°C)		22,30	22,10	21,90	22,10	22,30	22,20	22,50
C (mg/L)	10,0	10,67	7,12	4,16	3,09	2,86	2,77¹⁾	2,71
pH		7,75	7,06	6,95	6,80	6,92	6,89	6,96
Temp. (°C)		22,30	22,10	22,20	22,30	22,30	22,40	22,40
C (mg/L)	15,0	15,43	11,13	9,32	7,22	6,36	6,16¹⁾	5,88
pH		7,94	7,26	7,16	6,94	7,13	7,04	7,11
Temp. (°C)		22,30	22,00	22,20	22,10	22,50	22,20	22,30
C (mg/L)	20,0	20,07	15,12	12,34	10,21	9,31	8,87¹⁾	7,61
pH		8,13	7,45	7,31	7,25	7,27	7,18	7,27
Temp. (°C)		22,20	22,10	22,30	22,30	22,20	22,20	22,20

¹⁾ Concentrações no equilíbrio

Nas Figuras 5.29 a 5.32 apresenta-se, para as diferentes C_i, a variação da temperatura e do pH ao longo das 24 horas dos ensaios com CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄.

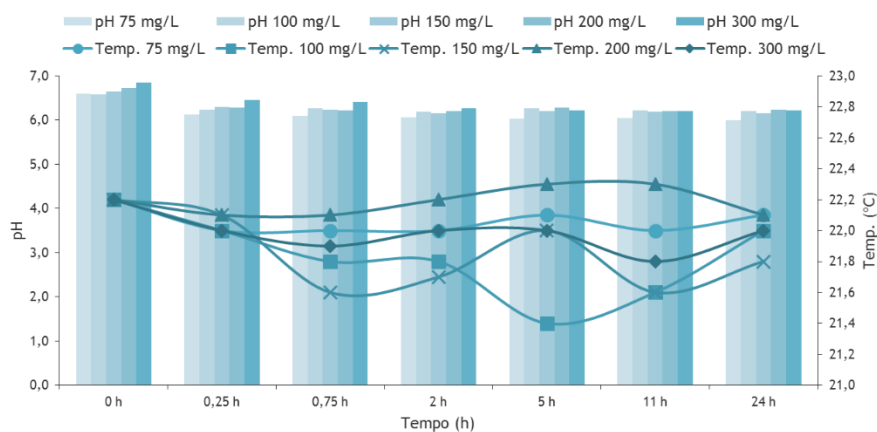


Figura 5.29: Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para o CQO, Série II.4, Ensaio II.4.1

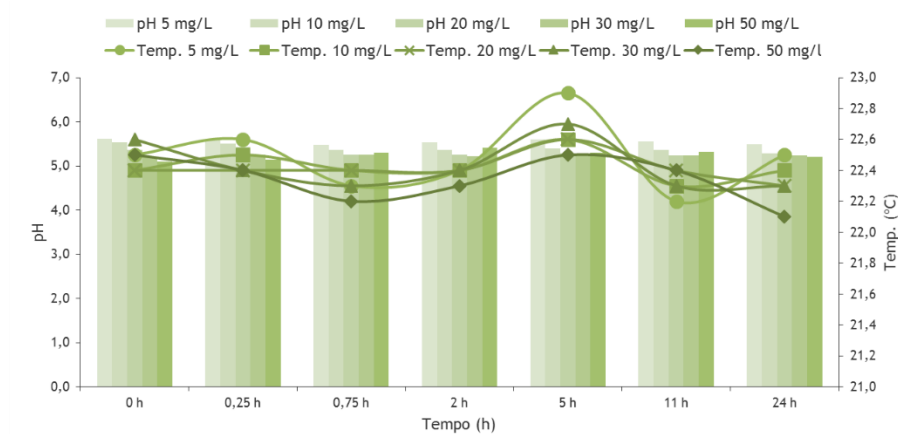


Figura 5.30: Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para N-NH_4 , Série II.4, Ensaio II.4.2

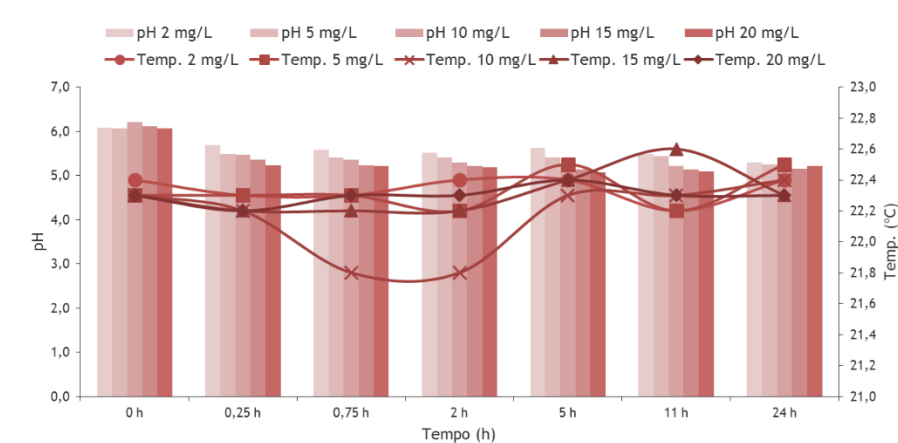


Figura 5.31: Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para N-NO_3 , Série II.4, Ensaio II.4.3

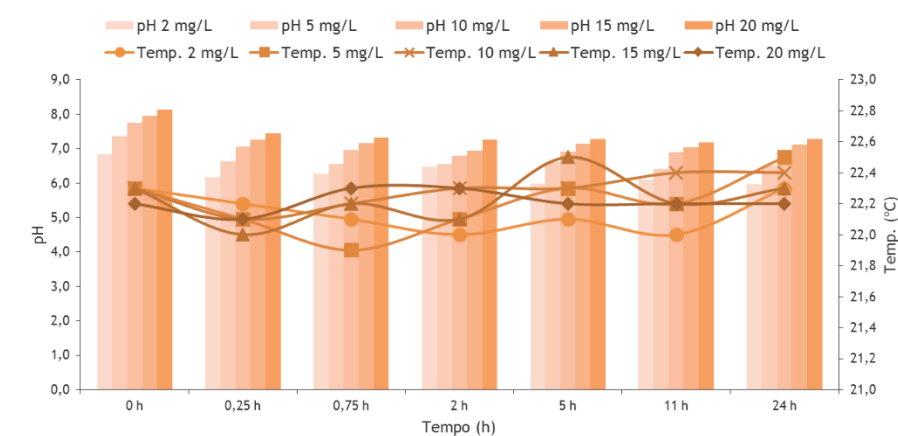


Figura 5.32: Variação do pH e temperatura no tempo no ensaio da cinética de reação para P-PO_4 , Série II.4, Ensaio II.4.4

As Figuras 5.33 a 5.36 apresentam a variação da concentração de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄ ao longo do tempo. A eficiência de remoção (ER) ao longo do tempo, foi calculada através da Eq. (5.1).

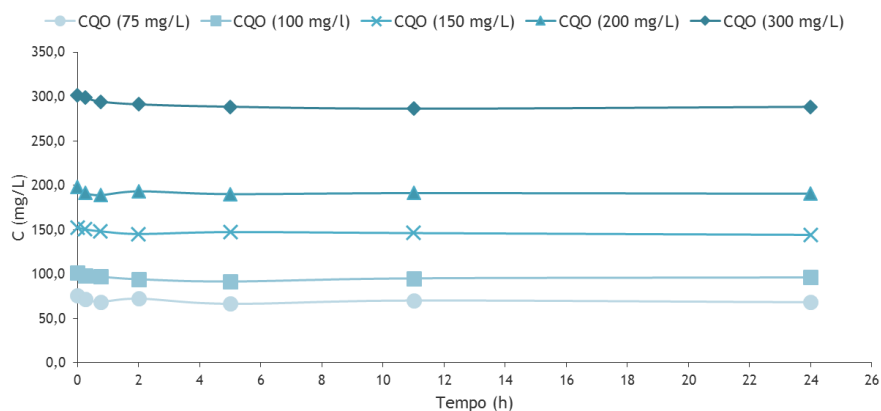


Figura 5.33: Variação da concentração de CQO no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.4.1)

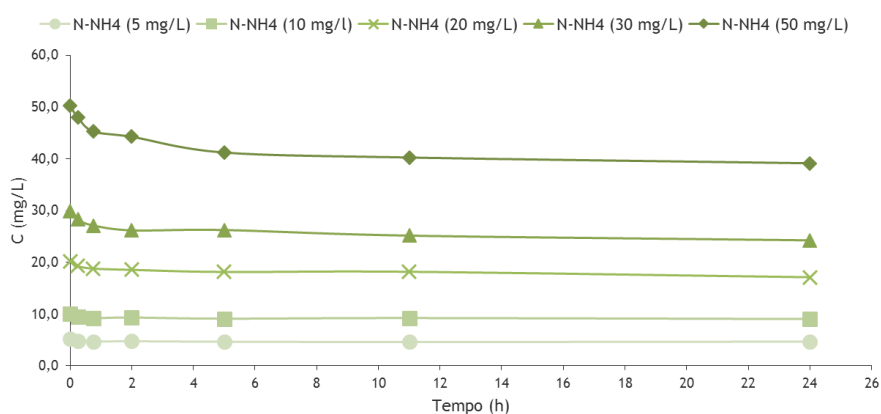


Figura 5.34: Variação da concentração de N-NH₄ no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.4.2)

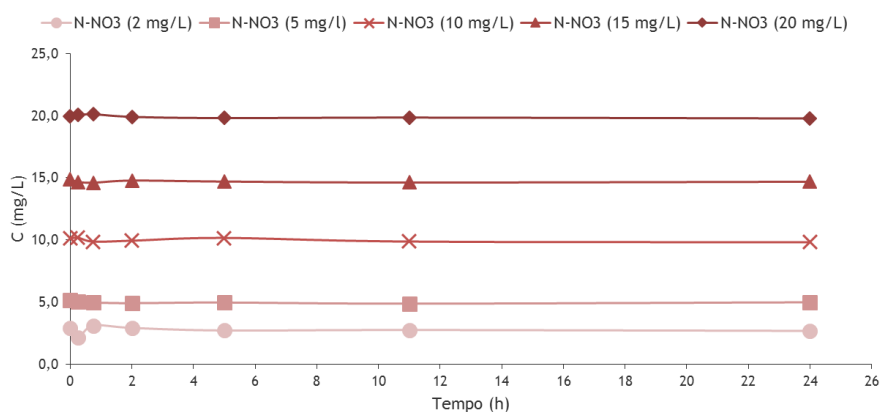


Figura 5.35: Variação da concentração de N-NO₃ no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.4.3)

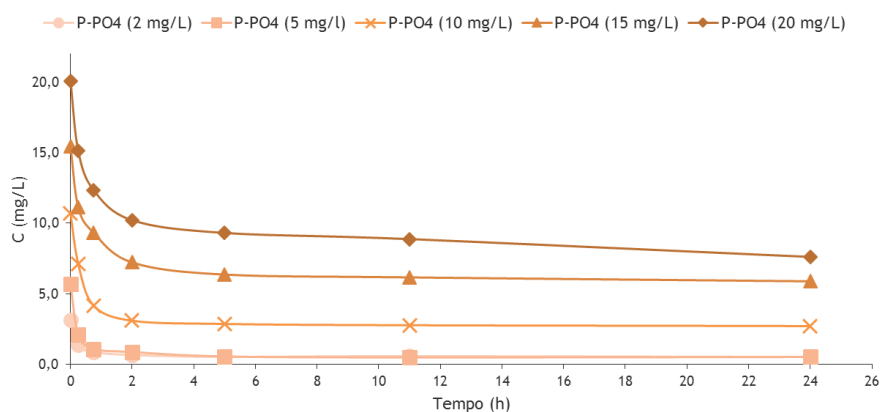


Figura 5.36: Variação da concentração de P-PO₄ no ensaio da cinética de reação (Ensaio II.4.4)

Nas Figuras 5.37 a 5.40 apresenta-se a variação no tempo da quantidade de íons sorvidos por unidade de massa de sorvente (q_s), por aplicação da Eq. (3.19), que traduz, para cada instante, a massa de íons retida em 0,5 g de solo.

Os resultados (Tabela 5.22) permitiram ajustar o modelo cinético de pseudo-primeira ordem, apresentando-se as curvas simuladas nas Figuras 5.37 a 5.40.

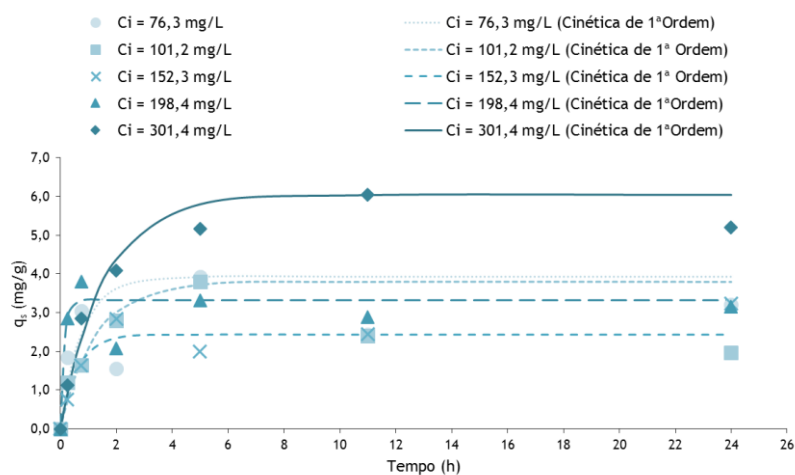


Figura 5.37: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para CQO (Ensaio II.4.1)

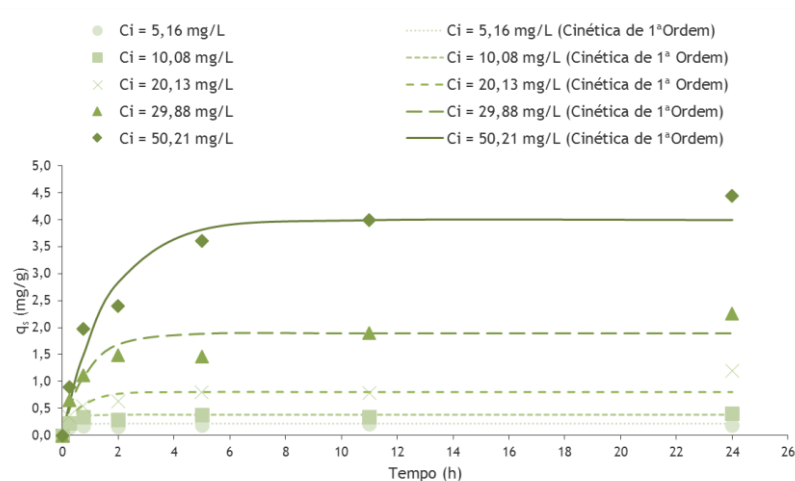


Figura 5.38: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para $N-NH_4$ (Ensaio II.4.2)

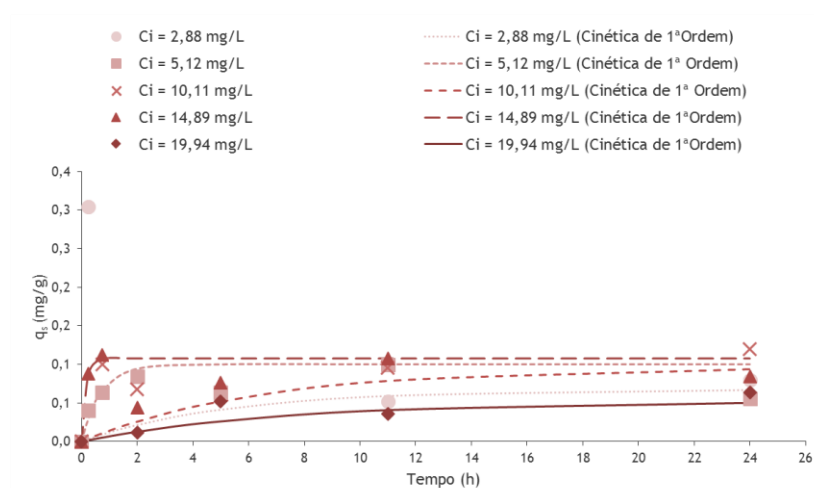


Figura 5.39: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para $N-NO_3$ (Ensaio II.4.3)

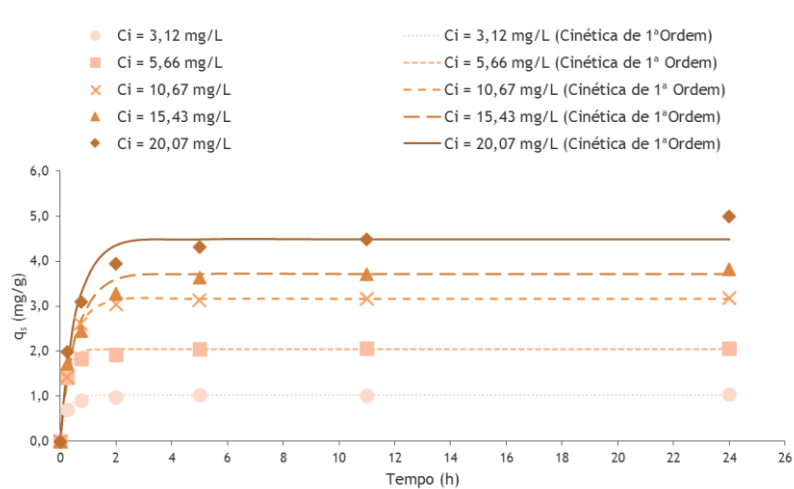


Figura 5.40: Variação de q_s no tempo e curvas simuladas com o modelo cinético de pseudo-primeira ordem para $P-PO_4$ (Ensaio II.4.4)

Tabela 5.22: Expressões para a cinética de reação de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄

lões	C _i (teórica) (mg/L)	C _i (experimental) (mg/L)	Expressão do modelo cinético de pseudo-primeira ordem	EMQ
CQO	75,0	76,3	$\log(3,920 - q_t) = \log 3,920 - \frac{1,274}{2,303} \times t$	0,412
	100,0	101,2	$\log(3,800 - q_t) = \log 3,800 - \frac{0,708}{2,303} \times t$	0,397
	150,0	152,3	$\log(2,440 - q_t) = \log 2,440 - \frac{1,670}{2,303} \times t$	0,185
	200,0	198,4	$\log(3,320 - q_t) = \log 3,320 - \frac{7,971}{2,303} \times t$	0,189
	300,0	301,4	$\log(6,040 - q_t) = \log 6,040 - \frac{0,644}{2,303} \times t$	0,115
N-NH ₄	5,0	5,16	$\log(0,220 - q_t) = \log 0,220 - \frac{4,044}{2,303} \times t$	0,163
	10,0	10,08	$\log(0,384 - q_t) = \log 0,384 - \frac{3,373}{2,303} \times t$	0,119
	20,0	20,13	$\log(0,800 - q_t) = \log 0,800 - \frac{1,596}{2,303} \times t$	0,232
	30,0	29,88	$\log(1,892 - q_t) = \log 1,892 - \frac{1,107}{2,303} \times t$	0,164
	50,0	50,21	$\log(3,992 - q_t) = \log 3,992 - \frac{0,619}{2,303} \times t$	0,116
N-NO ₃	2,0	2,88	$\log(0,068 - q_t) = \log 0,068 - \frac{0,188}{2,303} \times t$	0,947
	5,0	5,12	$\log(0,100 - q_t) = \log 0,100 - \frac{1,426}{2,303} \times t$	0,338
	10,0	10,11	$\log(0,096 - q_t) = \log 0,096 - \frac{0,154}{2,303} \times t$	0,656
	15,0	14,89	$\log(0,108 - q_t) = \log 0,108 - \frac{6,838}{2,303} \times t$	0,350
	20,0	19,94	$\log(0,052 - q_t) = \log 0,052 - \frac{0,139}{2,303} \times t$	0,770
P-PO ₄	2,0	3,12	$\log(1,036 - q_t) = \log 1,036 - \frac{4,162}{2,303} \times t$	0,048
	5,0	5,66	$\log(2,040 - q_t) = \log 2,040 - \frac{4,457}{2,303} \times t$	0,042
	10,0	10,67	$\log(3,160 - q_t) = \log 3,160 - \frac{2,338}{2,303} \times t$	0,016
	15,0	15,43	$\log(3,708 - q_t) = \log 3,708 - \frac{1,716}{2,303} \times t$	0,076
	20,0	20,07	$\log(4,480 - q_t) = \log 4,480 - \frac{1,759}{2,303} \times t$	0,083

Da análise da Tabela 5.18 e Figura 5.29, verifica-se a diminuição do pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com CQO, de aproximadamente 6,85 (início) para 6,16 (final). Verificou-se uma descida deste parâmetro logo nos primeiros 15 minutos de ensaio, repetindo-se até ao final (24 h). A temperatura variou de 22,2°C (início) para 21,8°C (final).

Na Tabela 5.18 e Figura 5.33 é possível observar que as concentrações de equilíbrio foram atingidas entre as 5 h e as 11 h de contacto, tendo sido observadas eficiências de remoção (ER) de CQO de 12,8%, 9,4%, 4,0%, 4,2% e 5,0% para as concentrações de equilíbrio de 66,5 mg/L, 91,7 mg/L, 146,2 mg/L, 190,1 mg/L e 286,3 mg/L, respetivamente. As taxas de sorção de CQO

(Figura 5.37 e Tabela 5.22) foram de 3,92 mg/g, 3,8 mg/g, 2,44 mg/g, 3,32 mg/g e 6,04 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 66,5 mg/L, 91,7 mg/L, 146,2 mg/L, 190,1 mg/L e 286,3 mg/L, respetivamente.

Analisando a Tabela 5.19 e Figura 5.30, verificou-se a diminuição de pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com N-NH₄, de aproximadamente 5,62 (início) para 5,20 (final). No entanto, verificou-se uma subida para as concentrações mais elevadas. A temperatura variou de 22,6°C (início) para 22,1°C (final).

A partir da análise da Tabela 5.19 e Figura 5.34, constata-se que as concentrações de equilíbrio foram atingidas entre as 5 h e as 11 h de contacto, tendo sido observadas eficiências de remoção (ER) de N-NH₄ de 10,7%, 9,5%, 9,9%, 15,8% e 19,9% para as concentrações de equilíbrio de 4,61 mg/L, 9,12 mg/L, 18,13 mg/L, 25,15 mg/L e 40,23 mg/L, respetivamente. As taxas de sorção de N-NH₄ (Figura 5.38 e Tabela 5.22) foram de 0,220 mg/g, 0,384 mg/g, 0,800 mg/g, 1,892 mg/g e 3,992 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 4,61 mg/L, 9,12 mg/L, 18,13 mg/L, 25,15 mg/L e 40,23 mg/L, respetivamente.

Na Tabela 5.20 e Figura 5.31, verifica-se a diminuição de pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com N-NO₃, de aproximadamente 6,20 (início) para 5,16 (final). A temperatura variou de 22,4°C (início) para 22,3°C (final).

Os resultados presentes na Tabela 5.20 e Figura 5.35, permitem observar que as concentrações de equilíbrio foram atingidas entre as 5 h e as 11 h de contacto, tendo sido observadas eficiências de remoção (ER) de N-NO₃ de 5,9%, 4,9%, 2,4%, 1,8% e 0,7% para as concentrações de equilíbrio de 2,71 mg/L, 4,87 mg/L, 9,87 mg/L, 14,62 mg/L e 19,81 mg/L, respetivamente. As taxas de sorção de N-NO₃ (Figura 5.39 e Tabela 5.22) foram de 0,068 mg/g, 0,100 mg/g, 0,096 mg/g, 1,808 mg/g e 0,052 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 2,71 mg/L, 4,87 mg/L, 9,87 mg/L, 14,62 mg/L e 19,81 mg/L, respetivamente.

Da análise da Tabela 5.21 e Figura 5.32, verifica-se a diminuição de pH ao longo do tempo de contacto nos ensaios com P-PO₄ de aproximadamente 8,13 (início) para 5,97 (final). A temperatura variou de 22,3°C (início) para 22,2°C (final).

Os resultados presentes na Tabela 5.21 e Figura 5.36, permitem observar que as concentrações de equilíbrio foram atingidas entre as 5 h e as 11 h de contacto, tendo sido observadas eficiências de remoção (ER) de P-PO₄ de 83,0%, 90,1%, 74,0%, 60,1% e 55,8% para as concentrações de equilíbrio de 0,53 mg/L, 0,56 mg/L, 2,77 mg/L, 6,16 mg/L e 8,87 mg/L, respetivamente. As taxas de sorção de P-PO₄ (Figura 5.40 e Tabela 5.22) foram de 1,036 mg/g, 2,040 mg/g, 3,160 mg/g, 3,708 mg/g e 4,480 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,53 mg/L, 0,56 mg/L, 2,77 mg/L, 6,16 mg/L e 8,87 mg/L, respetivamente.

Os resultados da cinética de reação para a CQO, N-NH₄ e N-NO₃ mostram que as eficiências de remoção para os referidos parâmetros não foram significativas, tendo ocorrido como se verificou nos ensaios das Fases experimentais V e IX, por mecanismos de remoção biológica no fino do solo. Para o caso do P-PO₄, a remoção biológica no solo é baixa (Asano *et al.*, 2007) e, normalmente, ocorre por biosorção (*i.e.* fica adsorvido nos polímeros que constituem o biofilme) e por complexação e precipitação a pH baixo (normalmente complexa com o alumínio e o ferro, precipitando na forma de fosfatos), tal como referido por Costa (2011) e Ruan e Gilke (1995). No entanto, no presente estudo o pH variou entre 8,13 (início) para 5,97 (final), com valores mais baixos para a C_i de 2 mg/L e subindo para as concentrações mais elevadas.

5.2.4. Isotérmicas de sorção para P-PO₄

Na Tabela 5.23 apresentam-se os resultados dos ensaios realizados para o estudo das isotérmicas de sorção com P-PO₄, após um período de agitação de 24 horas. Este ensaio apenas se realizou para o fosfato, dado que a sorção de CQO, N-NH₄ e N-NO₃ no fino do solo não é significativa.

Tabela 5.23: Resultado dos ensaios para o estudo das isotérmicas com P-PO₄, obtidos na Fase experimental II, Série II.4

Massa de solo (g)	Tempo de ensaio						
	0 horas				24 horas		
	C _i (teórica) (mg/L)	C _i (experimental) (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)	pH	Temp. (°C)
0,5	2,0	3,12	6,84	22,3	0,52	5,97	22,3
	10,0	10,67	7,75	22,3	2,71	6,96	22,4
	20,0	20,07	8,13	22,2	7,61	7,27	22,2

Para determinar o modelo com melhor ajustamento aos resultados, determinaram-se os valores das variáveis características dos modelos Freundlich (Eq.3.27) e Langmuir (Eq.3.29), por minimização do somatório do quadrado da diferença entre os valores calculados pelos modelos e os valores experimentais, que se traduziram no cálculo do erro médio quadrático EMQ (Eq.3.18). Os resultados são apresentados na Tabela 5.24 e na Figura 5.41.

Verifica-se que o modelo de Freundlich é o que melhor explica a isotérmica de equilíbrio para a remoção de P-PO₄ no fino do solo, para concentrações até 20 mg/L.

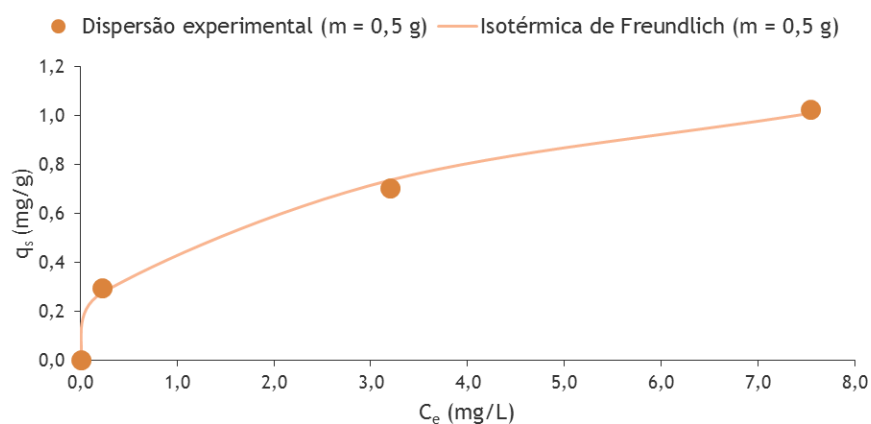


Figura 5.41: Isotérmicas de sorção para o modelo de Freundlich com P-PO₄ e massa de fino do solo de 0,5 g (Ensaio II.4.4)

Tabela 5.24: Expressões e parâmetros característicos do modelo de Freundlich para o P-PO₄

Ião	Massa (m) (g)	Modelo de Freundlich para a isotérmica		
		$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e$		
		K _f	n	EMQ
P-PO ₄	0,5	1,756	1,916	0,053

Para 0,5 g de fino do solo (Tabela 5.23 e Figura 5.41) a taxa de sorção (q_s) de P-PO₄ foi de 1,248 mg/g, 2,955 mg/g e 5,066 mg/g para as concentrações de equilíbrio de 0,52 mg/L, 2,71 mg/L e 7,61 mg/L, respetivamente. O pH variou entre 8,13 (início) para 5,97 (final). A temperatura variou de 22,3°C (início) para 22,2°C (final).

No estudo de Silva (2013) utilizando uma coluna laboratorial, com agregados artificiais (massa de 4810 g e V_u de 2,3 L), estes apresentaram maior afinidade para sorver o ião fosfato (quer por absorção, quer por complexação e precipitação) do que os iões amónio e nitrato (a sua remoção não foi significativa). A concentração inicial para cada parâmetro foi de 100 mg/L, apresentando eficiências de remoção de 21,8%, 2,2% e 3,1%, em média, respetivamente. A massa média removida nos 80 ciclos de ensaio para cada ião foi de 0,18 g, 0,02 g e 0,03 g, para o fosfato, amónio e nitrato, respetivamente, a que correspondem valores médios de q_s de 8,4 mg P-PO₄/g, 0,67 mg N-NH₄/g e 0,63 mg N-NO₃/g. Silva (2010), em ensaios com um agregado similar e utilizando o mesmo filtro, obteve valores de 9,5 mg P-PO₄/g, 0,91 mg N-NH₄/g e 1,1 mg N-NO₃/g, mas para metade dos ciclos.

O fino do solo apresenta boa capacidade para remover fosfato, observando-se taxas de sorção superiores nos ensaios em *batch* (Fase experimental II), relativamente aos da coluna (Fases experimentais V, VI, IX e X), o que é justificado pela maior exposição da superfície do material

aos iões em solução. Os ensaios em coluna, apesar de representarem condições mais próximas da realidade em sistemas de tratamento por filtração, não expõe toda a superfície do material ao contacto com elevadas concentrações dos iões em solução.

Por outro lado, como verificado nos ensaios de traçagem (*Capítulo 5*), ocorrem uma série de mecanismos que provocam resistência ao escoamento, transporte e reação de compostos em soluções, que não ajudam à necessária aproximação entre os solutos e a superfície das partículas de solo. Os iões que ficam retidos em zonas do filtro mal irrigadas onde ocorrem recirculações internas, têm mais contacto com a superfície do material e podem ser sorvidos. No entanto, nas zonas onde existe volume morto, os iões acabam por contactar com baixas superfícies do material e encontram caminhos preferenciais para o exterior assim que é realizada a drenagem do filtro. Estes factos podem ser mais significativos quando se realizam ensaios com alimentação contínua, dado que o tempo de contacto entre solutos e material de enchimento é menor.

5.3. Fases experimentais IV e VIII: Ensaios de sorção em coluna

Os resultados dos ensaios obtidos nas Fases experimentais IV e VIII são apresentados no Anexo I. Em todas as séries de ensaios foram realizadas medições no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE). Na apresentação e discussão dos resultados dos ensaios de sorção serão utilizados os termos crómio ou Cr, cobre ou Cu, níquel ou Ni, chumbo ou Pb e zinco ou Zn, associados aos iões metálicos Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} , respetivamente, tal como na Fase experimental II.

5.3.1. Fase experimental IV: Ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados

5.3.1.1. Ensaios com solo

Os resultados globais para os ensaios realizados com solo (Série IV.1) são apresentados nas Tabelas I.1.1 a I.1.6. A variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados na Tabela 5.25, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.42 a 5.45 é apresentada a variação dos referidos parâmetros ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados. De referir que a concentração inicial para cada parâmetro é apresentada em apenas uma linha (a laranja), porque o valor médio foi similar para todos os iões metálicos (cerca de 5 mg/L).

Tabela 5.25: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental IV, Série IV.1

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,12 - 6,45	5,90 - 6,62	5,38 - 6,50	5,31 - 6,26
Temp. (°C)	20,88 ± 1,16	20,90 ± 1,37	20,80 ± 1,30	19,80 ± 0,59
Cr (mg/L)	4,96 ± 0,21	4,40 ± 0,11	3,90 ± 0,14	3,52 ± 0,19
Cu (mg/L)	5,06 ± 0,18	3,02 ± 0,27	2,62 ± 0,30	2,24 ± 0,26
Ni (mg/L)	5,02 ± 0,18	1,53 ± 0,06	1,11 ± 0,15	0,78 ± 0,15
Pb (mg/L)	5,08 ± 0,22	0,12 ± 0,03	0,08 ± 0,03	0,05 ± 0,03
Zn (mg/L)	5,12 ± 0,16	0,52 ± 0,12	0,17 ± 0,03	0,12 ± 0,03

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ²⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn);

³⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ⁴⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn)

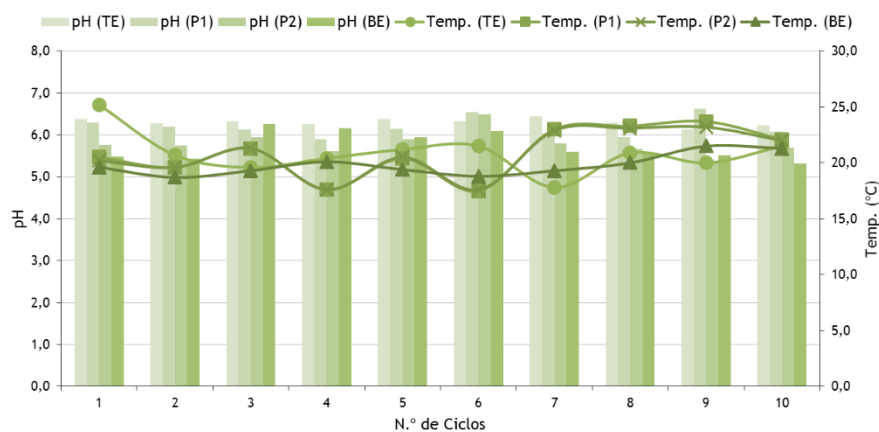


Figura 5.42: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série IV.1)

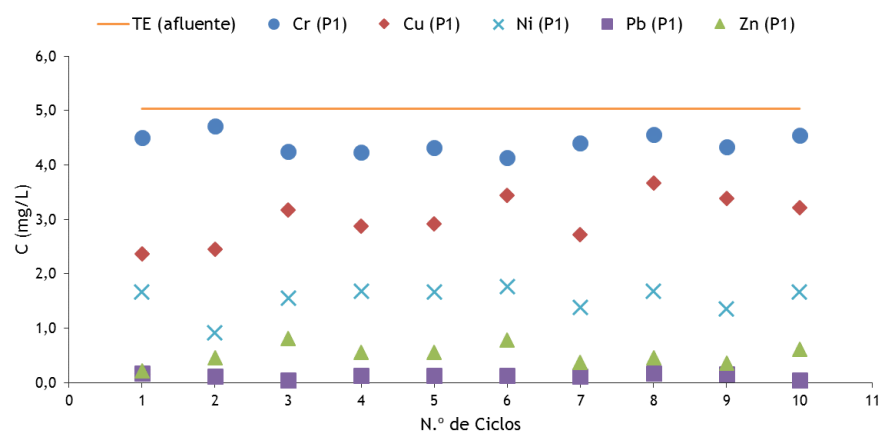


Figura 5.43: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.1)

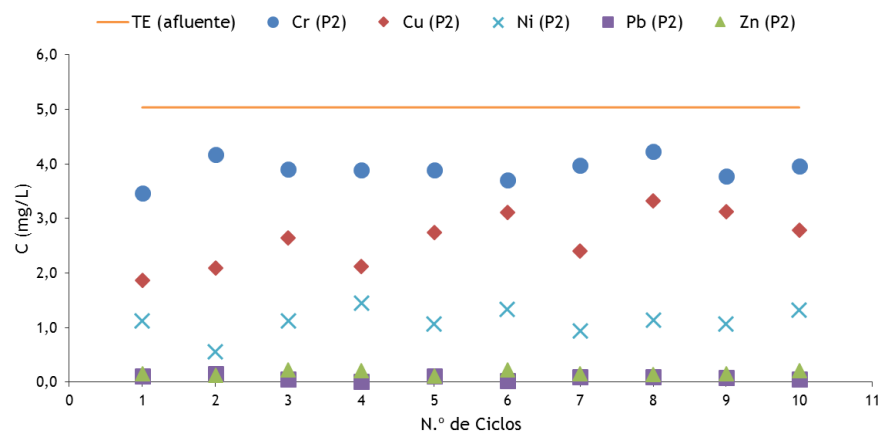


Figura 5.44: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.2)

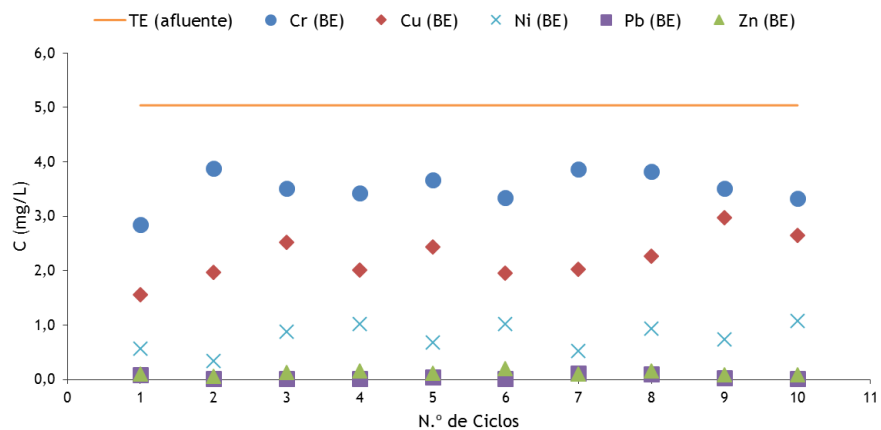


Figura 5.45: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.3)

Os valores de q_s foram estimados através da Eq. (3.19), tendo sido utilizada a massa de solo nos 20 cm de 4467,4 g e o volume de 1,48 L (TE-BE), sendo os resultados apresentados nas Figura 5.46 a 5.48.

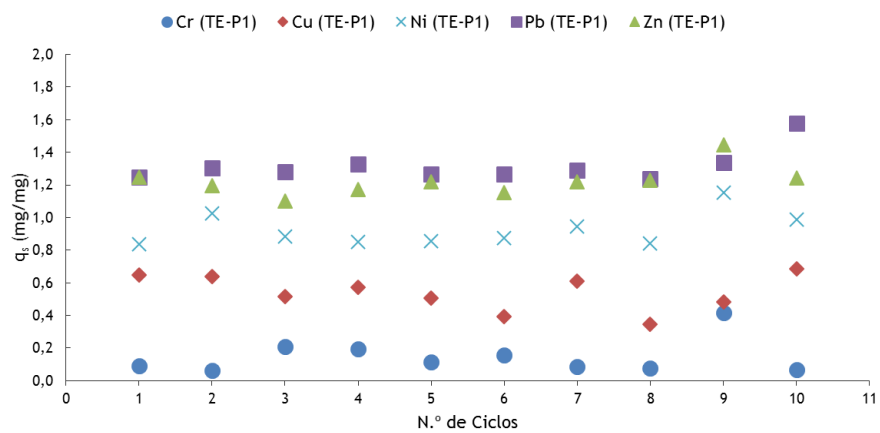


Figura 5.46: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.1)

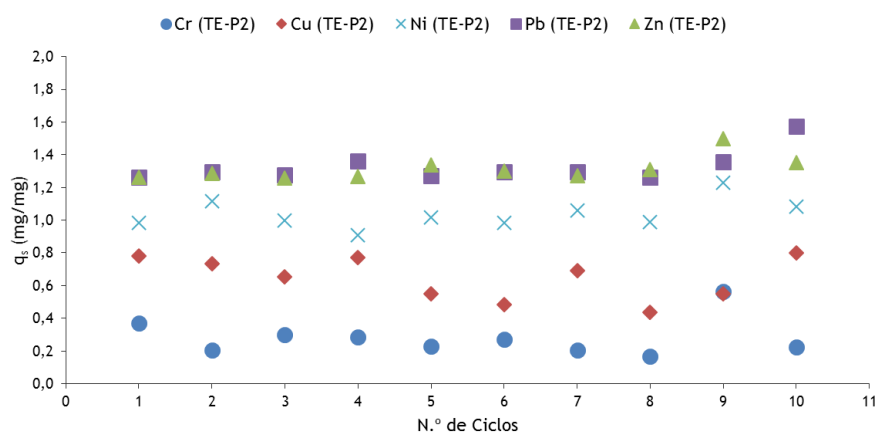


Figura 5.47: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.2)

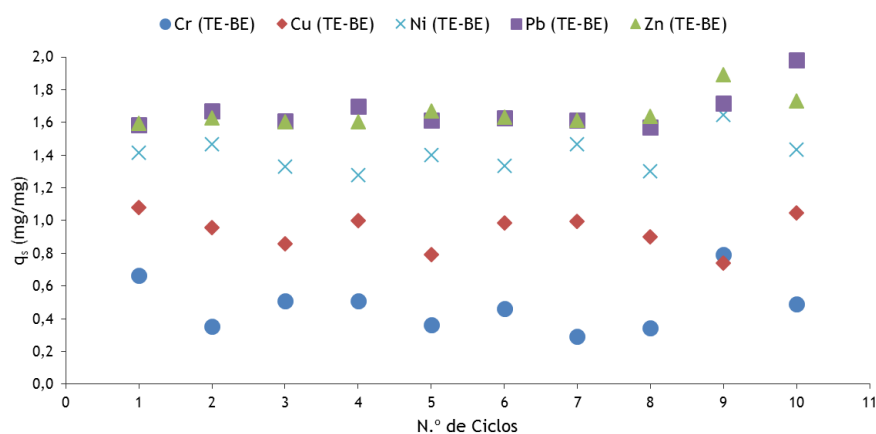


Figura 5.48: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IV.1.3)

Da análise da Tabela 5.25 e Figura 5.42, na generalidade verificou-se uma descida do pH do TE (6,12 - 6,45) para o P1 (5,90 - 6,62), P2 (5,38 - 6,50) e BE (5,31 - 6,26), o que parece indicar que houve libertação de iões H^+ , alguns por dissociação devido a hidrólise de unidades tetraédricas e octaédricas, outros por permuta catiónica com os iões Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . A permuta catiónica com os iões Cu^{2+} e Zn^{2+} pode ocorrer para pH abaixo de 6 (LeClaire, 1985), enquanto que para o ião Cr^{3+} só ocorre com significado para pH inferiores a 4 (Wu *et al.*, 2008). A temperatura média, nos vários pontos de amostragem, isto é, TE (20,88°C), P1 (20,90°C), P2 (20,80°C) e BE (19,80°C) manteve-se praticamente constante ao longo de todos os ciclos.

Os resultados mostram que a remoção do metal Cr não foi muito significativa (Figuras 5.43 a 5.45). Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Cr, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,56 mg Cr/L, 1,06 mg Cr/L e 1,44

mg Cr/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,17 mg, 0,94 mg e 2,14 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 10,93%, 21,10% e 28,80%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.46 a 5.48) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,15 mg Cr/mg, 0,28 mg Cr/mg e 0,48 mg Cr/mg, respetivamente.

A remoção do metal Cu ocorreu ao longo de todo o ensaio (Figuras 5.43 a 5.45) e foi mais significativa do que para o Cr. No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Cu, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 2,04 mg Cu/L, 2,43 mg Cu/L e 2,82 mg Cu/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,60 mg, 2,16 mg e 4,18 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 40,24%, 48,13% e 55,89%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.46 a 5.48) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,54 mg Cu/mg, 0,65 mg Cu/mg e 0,94 mg Cu/mg, respetivamente.

No que refere ao metal Ni, a sua remoção ocorreu também ao longo de todo o ensaio (Figuras 5.43 a 5.45) tendo sido bastante significativa, quando comparada com os outros dois metais. Em relação à remoção em concentração (ΔC) do metal Ni, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 3,49 mg Ni/L, 3,91 mg Ni/L e 4,25 mg Ni/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,03 mg, 3,48 mg e 6,29 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 69,39%, 77,87% e 84,60%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.46 a 5.48) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,93 mg Ni/mg, 1,04 mg Ni/mg e 1,41 mg Ni/mg, respetivamente.

Em relação ao metal Pb, a sua remoção ocorreu ao longo de todo o ensaio e foi a mais significativa (Figuras 5.43 a 5.45). Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Pb, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,95 mg Pb/L, 5,00 mg Pb/L e 5,03 mg Pb/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,47 mg, 4,44 mg e 7,45 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 97,56%, 98,45% e 99,10%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.46 a 5.48) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,31 mg Pb/mg, 1,33 mg Pb/mg e 1,67 mg Pb/mg, respetivamente.

A remoção do metal Zn ocorreu também ao longo de todo o ensaio e foi também muito significativa (Figuras 5.43 a 5.45), com valores muito próximos do Pb. No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Zn, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,61 mg Zn/L, 4,95 mg Zn/L e 5,00 mg Zn/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,36 mg, 4,40 mg e 7,41 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 89,89%, 96,65% e 97,69%, em média,

respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.46 a 5.48) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,22 mg Zn/mg, 1,31 mg Zn/mg e 1,66 mg Zn/mg, respetivamente.

Conclui-se que o Pb foi o metal que apresentou maior sorção no solo, seguido do Zn, Ni, Cu e Cr.

Estes resultados são muito inferiores aos observados por Talaat *et al.* (2011) em ensaios com caulino em bruto e bentonite tratada com cálcio e sódio (misturas de Ca-B e Na-B), que obtiveram q_s médios de 2 mg Cr/g, 4 mg Cu/g e 3 mg Zn/g, nos ensaios com caulino, e q_s médios de 8 a 10 mg/g para estes três metais, nos ensaios com bentonites tratadas com Ca e Na. Estes resultados são explicados pela permuta entre os iões metálicos e os catiões Ca^{2+} e Na^+ na estrutura da bentonite.

5.3.1.2. Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia

Para melhor se perceber a influência do fino do solo, na remoção de metais pesados, apresenta-se uma análise comparativa com os resultados do solo (analisado no *Ponto 5.3.1.1*). Inclui-se ainda a análise de resultados com areia.

Os resultados globais para os ensaios realizados com fino do solo (Série IV.2) e areia (Série IV.3) são apresentados nas Tabelas I.1.7 a I.1.12 e I.1.13 a I.1.18 do Anexo I, respetivamente. A variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados nas Tabelas 5.26 e 5.27, respetivamente, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.49 e 5.50 apresenta-se a variação de pH e temperatura para o fino do solo e areia, respetivamente, apresentando as Figuras 5.51 a 5.53 e 5.54 a 5.56, referentes ao fino do solo e areia, respetivamente, a variação Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados. De referir que, tal como para o solo, a concentração inicial para cada parâmetro é apresentada em apenas uma linha (a laranja), porque o valor médio foi similar para todos os iões metálicos (cerca de 5 mg/L).

Tabela 5.26: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental IV, Série IV.2

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,12 - 6,45	5,92 - 7,14	5,57 - 7,14	6,45 - 7,44
Temp. (°C)	20,88 ± 1,16	21,05 ± 1,05	21,40 ± 1,21	19,92 ± 1,10
Cr (mg/L)	4,96 ± 0,21	3,75 ± 0,23	3,18 ± 0,19	2,74 ± 0,23
Cu (mg/L)	5,06 ± 0,18	2,24 ± 0,31	1,37 ± 0,26	0,98 ± 0,13
Ni (mg/L)	5,02 ± 0,18	1,06 ± 0,07	0,64 ± 0,10	0,42 ± 0,08
Pb (mg/L)	5,08 ± 0,22	0,12 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,05 ± 0,02
Zn (mg/L)	5,12 ± 0,16	0,20 ± 0,08	0,09 ± 0,05	0,05 ± 0,03

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ²⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn);

³⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ⁴⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn)

Tabela 5.27: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental IV, Série IV.3

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,12 - 6,45	6,30 ± 6,76	6,43 ± 6,94	6,39 ± 6,79
Temp. (°C)	20,88 ± 1,16	20,40 ± 1,15	20,57 ± 1,12	19,41 ± 0,85
Cr (mg/L)	4,96 ± 0,21	4,82 ± 0,11	4,76 ± 0,13	4,69 ± 0,14
Cu (mg/L)	5,06 ± 0,18	4,38 ± 0,37	4,13 ± 0,19	3,89 ± 0,20
Ni (mg/L)	5,02 ± 0,18	4,84 ± 0,32	4,73 ± 0,31	4,67 ± 0,36
Pb (mg/L)	5,08 ± 0,22	4,90 ± 0,31	4,71 ± 0,33	4,67 ± 0,30
Zn (mg/L)	5,12 ± 0,16	4,79 ± 0,43	4,69 ± 0,35	4,35 ± 0,42

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ²⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn);

³⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ⁴⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn)

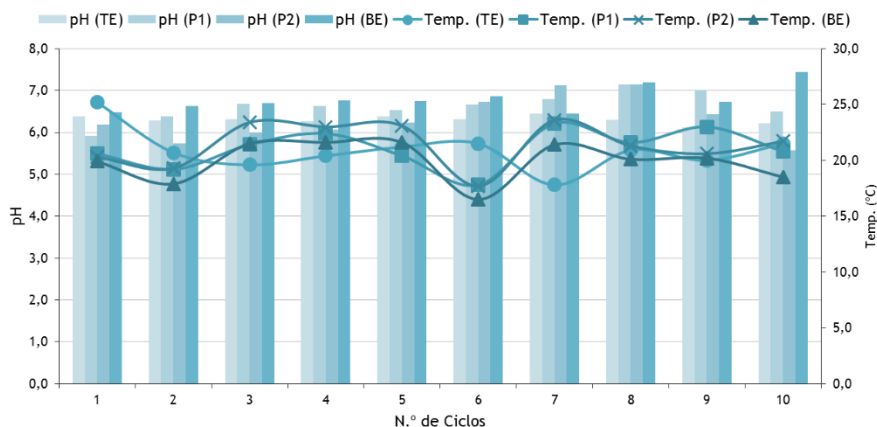


Figura 5.49: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com fino do solo (Série IV.2)

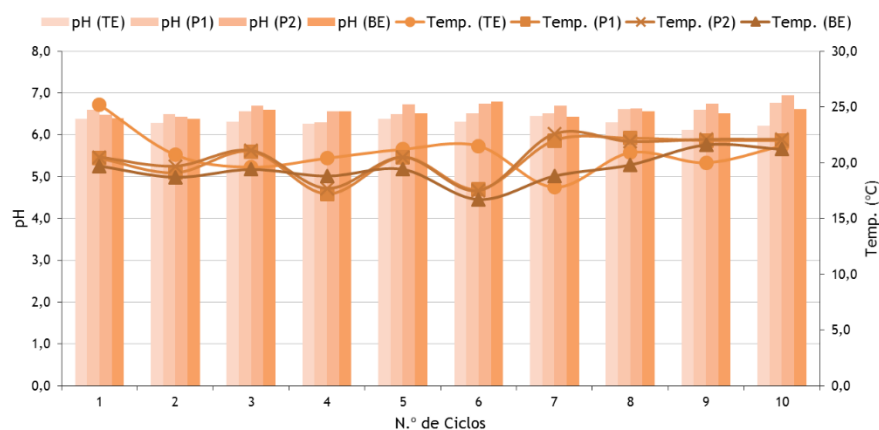


Figura 5.50: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série IV.3)

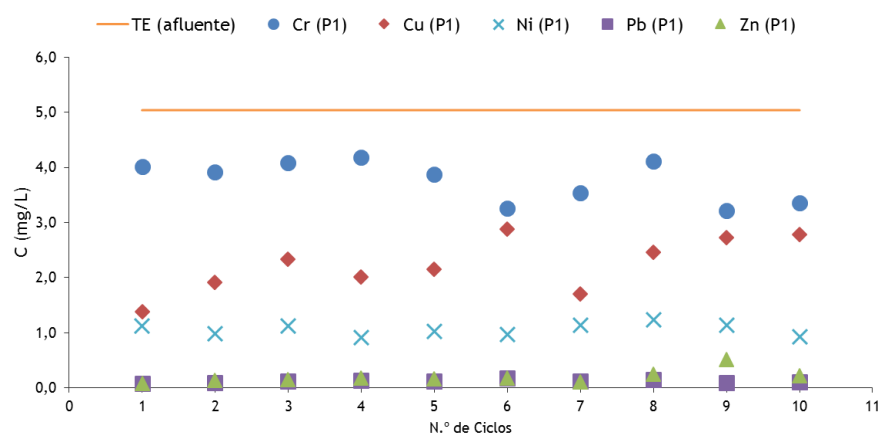


Figura 5.51: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IV.2.1)

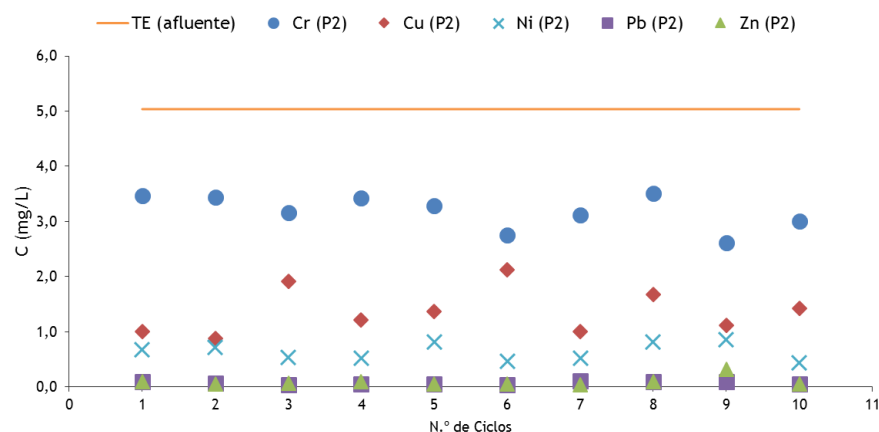


Figura 5.52: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IV.2.2)

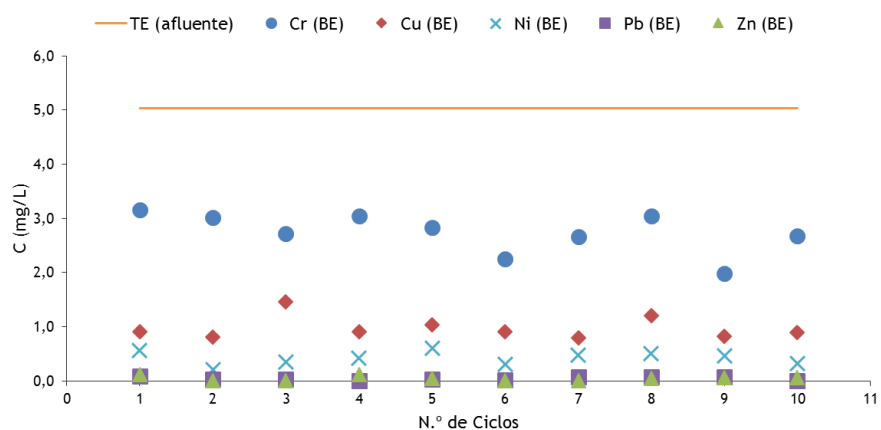


Figura 5.53: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IV.2.3)

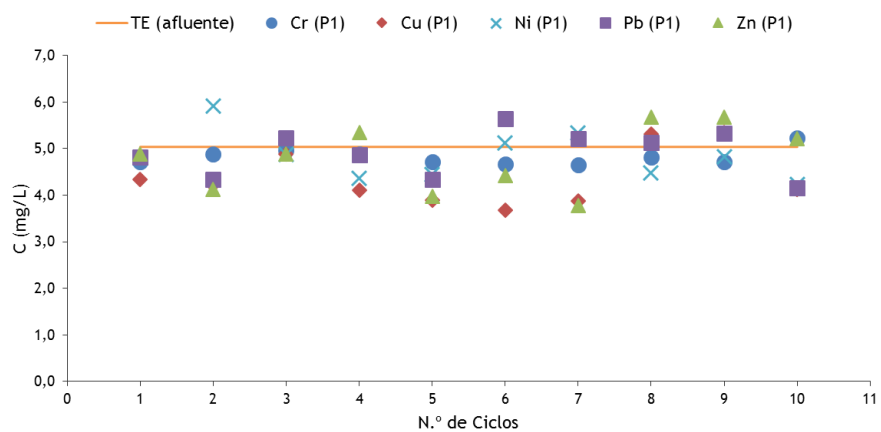


Figura 5.54: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.1)

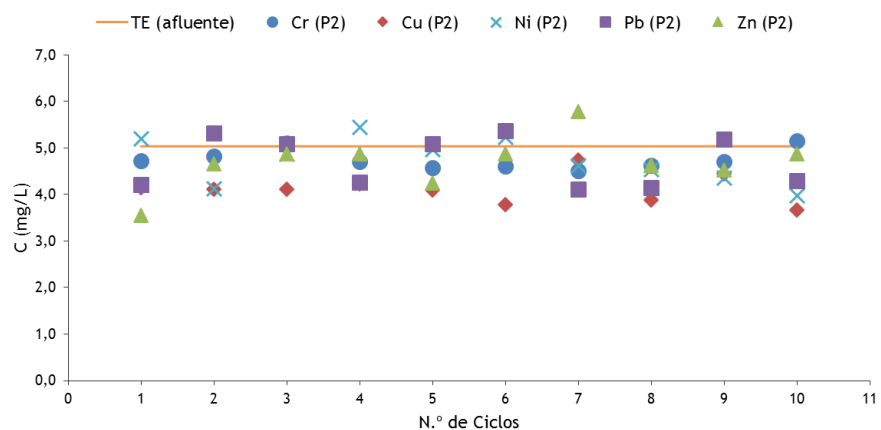


Figura 5.55: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.2)

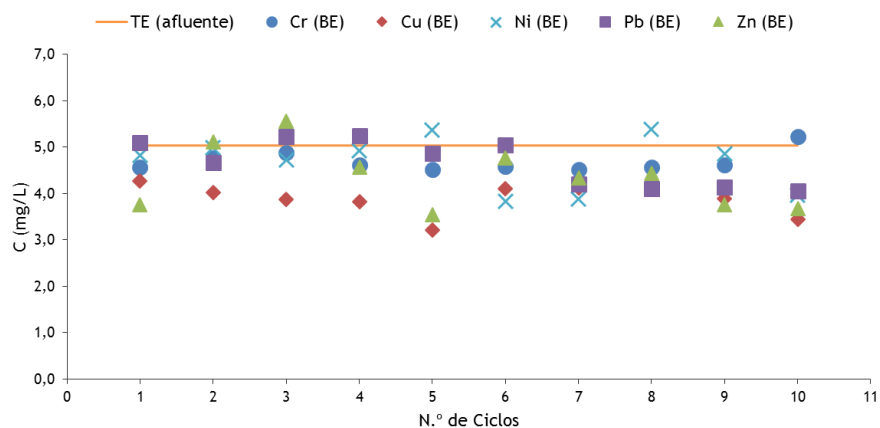


Figura 5.56: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.3)

Os valores de q_s foram estimados através da Eq. (3.19), tendo sido utilizada a massa de fino do solo e areia nos 20 cm de 3588,1 g e o volume de 1,85 L (TE-BE) e 5020,7 g e o volume de 1,58 L (TE-BE), respetivamente, sendo os resultados apresentados nas Figuras 5.57 a 5.59 e 5.60 a 5.62 para o fino do solo e areia, respetivamente.

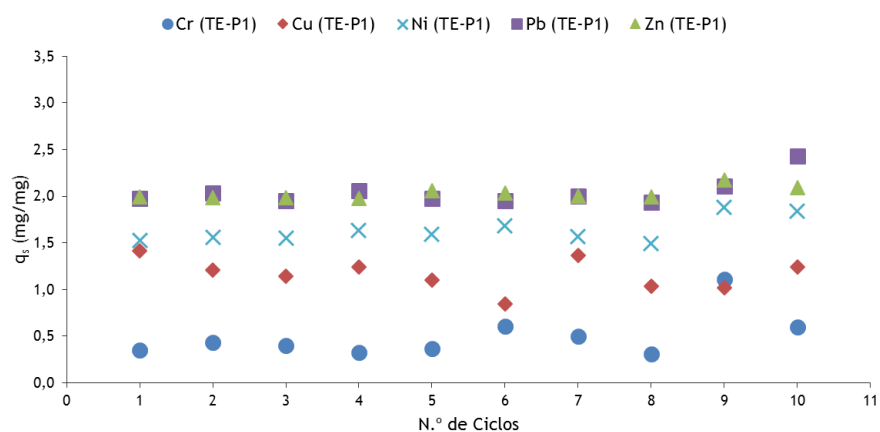


Figura 5.57: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com fino do solo (Ensaio IV.2.1)

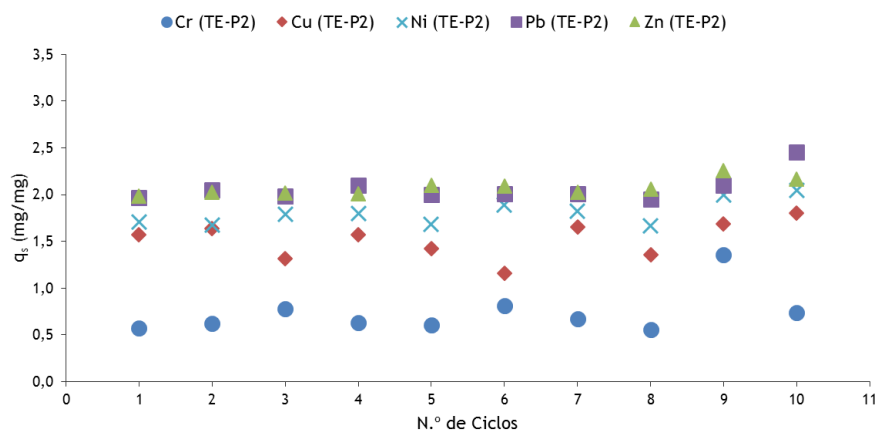


Figura 5.58: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com fino do solo (Ensaio IV.2.2)

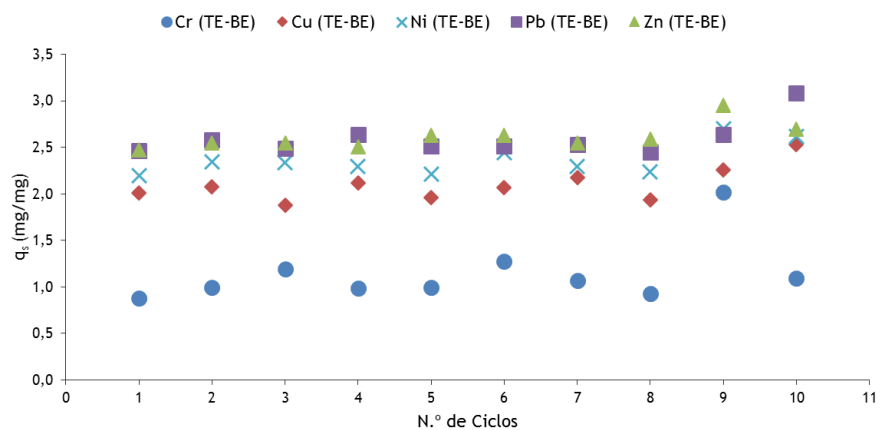


Figura 5.59: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com fino do solo (Ensaio IV.2.3)

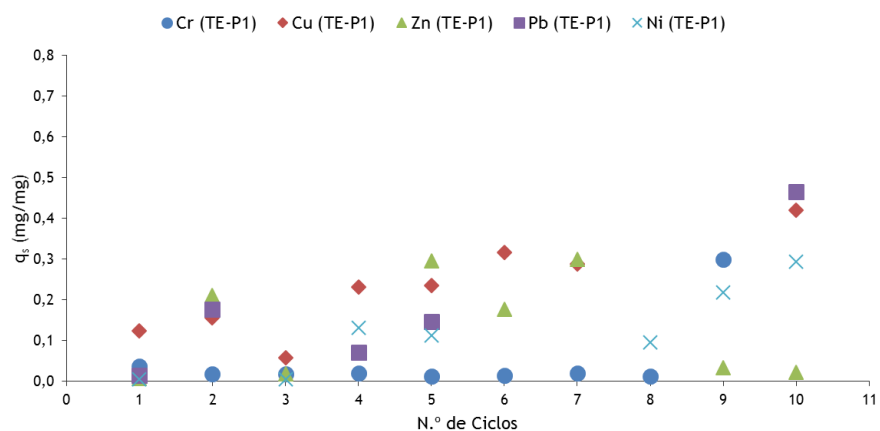


Figura 5.60: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.1)

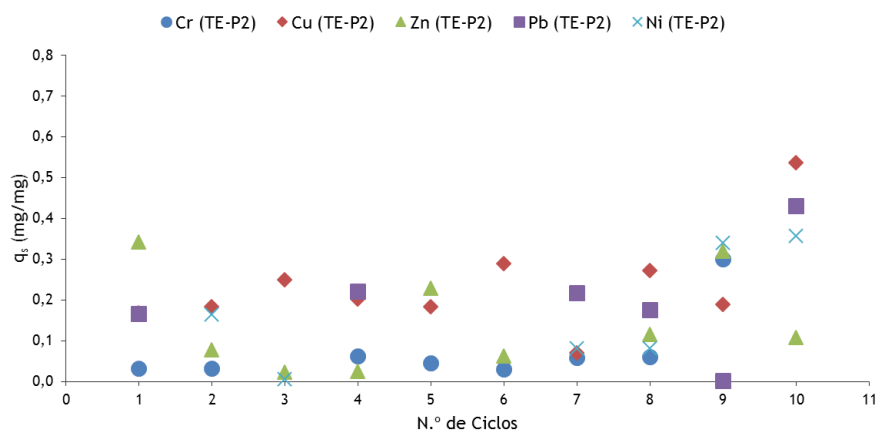


Figura 5.61: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.2)

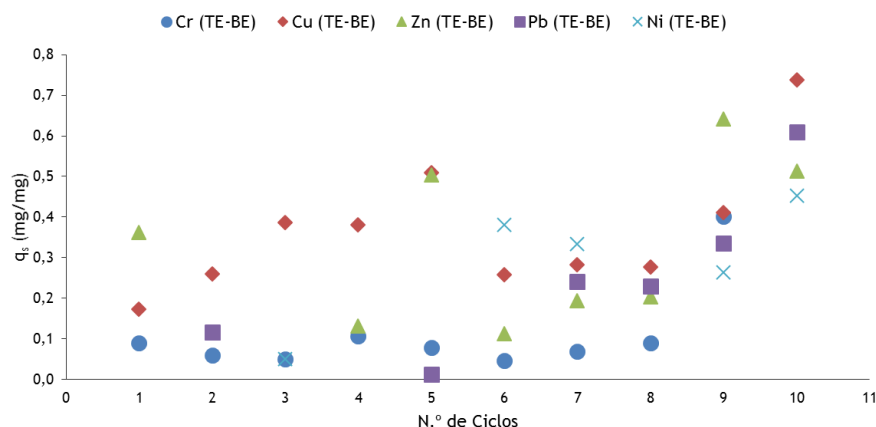


Figura 5.62: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IV.3.3)

Da análise da Tabela 5.26 e Figura 5.49, para o fino do solo, na generalidade verificou-se, ao contrário do solo, grande oscilação de valores do pH do TE (6,12 - 6,45) para o P1 (5,92 - 7,14), P2 (5,57 - 7,14) e BE (6,45 - 7,44). A temperatura média, nos vários pontos de amostragem TE (20,88°C), P1 (21,05°C), P2 (21,40°C) e BE (19,92°C) também se manteve praticamente constante ao longo de todos os ciclos. Analisando a Tabela 5.27 e Figura 5.50, referentes à areia, verifica-se no geral, tal como no fino do solo, uma subida do pH do TE (6,12 - 6,45) para o P1 (6,30 - 6,76), P2 (6,43 - 6,94) e BE (6,39 - 6,79).

Os resultados mostram que a remoção de Cr no fino do solo, foi mais significativa do que no solo (Figuras 5.51 a 5.53). Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Cr, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 1,21 mg Cr/L, 1,78 mg Cr/L e 2,22 mg Cr/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,45 mg, 1,97 mg e 4,10 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 23,94%, 35,48% e 44,28%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.57 a

5.59) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,50 mg Cr/mg, 0,73 mg Cr/mg e 1,14 mg Cr/mg, respetivamente.

No que refere à areia, os resultados mostram que a remoção de Cr foi muito baixa (Figuras 5.54 a 5.56), em comparação com os outros dois materiais de enchimento. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Cr, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,20 mg Cr/L, 0,31 mg Cr/L e 0,35 mg Cr/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,04 mg, 0,29 mg e 0,56 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 2,37%, 5,83% e 6,73%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.60 a 5.62) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,03 mg Cr/mg, 0,08 mg Cr/mg e 0,11 mg Cr/mg, respetivamente.

A remoção de Cu no fino do solo, ocorreu tal como no solo, ao longo de todo o ensaio (Figuras 5.51 a 5.53), e no que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Cu, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 2,82 mg Cu/L, 3,68 mg Cu/L e 4,08 mg Cu/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,04 mg, 4,08 mg e 7,54 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 55,91%, 72,82% e 80,66%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.57 a 5.59) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,16 mg Cu/mg, 1,52 mg Cu/mg e 2,10 mg Cu/mg, respetivamente.

Em relação à areia, a remoção de Cu não foi significativa (Figuras 5.54 a 5.56), quando comparada com os outros dois materiais de enchimento. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Cu, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,91 mg Cu/L, 0,93 mg Cu/L e 1,17 mg Cu/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,29 mg, 0,88 mg e 1,85 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 17,81%, 18,11% e 22,82%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.60 a 5.62) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,23 mg Cu/mg, 0,23 mg Cu/mg e 0,37 mg Cu/mg, respetivamente.

No que refere ao Ni, a sua remoção no fino do solo foi bastante significativa (Figuras 5.51 a 5.53), tal como aconteceu no solo. Em relação à remoção em concentração (ΔC) do metal Ni, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 3,96 mg Ni/L, 4,39 mg Ni/L e 4,60 mg Ni/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,46 mg, 4,86 mg e 8,49 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 78,88%, 87,32% e 91,54%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.57 a 5.59) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,63 mg Ni/mg, 1,81 mg Ni/mg e 2,37 mg Ni/mg, respetivamente.

A remoção de Ni na areia, foi pouco significativa (Figuras 5.54 a 5.56), quando comparada com os outros dois materiais de enchimento. Em relação à remoção em concentração (ΔC) do metal Ni, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,49 mg Ni/L, 0,68 mg Ni/L e 0,94 mg Ni/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,15 mg, 0,64 mg e 1,49 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 9,34%, 12,85% e 18,02%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.60 a 5.62) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,12 mg Ni/mg, 0,17 mg Ni/mg e 0,30 mg Ni/mg, respetivamente.

Em relação ao Pb, a sua remoção no fino do solo também foi muito significativa (Figuras 5.51 a 5.53) e no que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Pb, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,95 mg Pb/L, 5,01 mg Pb/L e 5,03 mg Pb/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,83 mg, 5,55 mg e 9,29 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 97,60%, 98,61% e 99,10%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.57 a 5.59) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 2,04 mg Pb/mg, 2,06 mg Pb/mg e 2,59 mg Pb/mg, respetivamente.

A remoção de Pb na areia foi baixa, quando comparada com os outros dois materiais de enchimento (Figuras 5.54 a 5.56) e no que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Pb, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,69 mg Pb/L, 0,80 mg Pb/L e 0,82 mg Pb/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,22 mg, 0,76 mg e 1,29 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 12,64%, 15,18% e 15,27%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.60 a 5.62) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,17 mg Pb/mg, 0,20 mg Pb/mg e 0,26 mg Pb/mg, respetivamente.

Os resultados mostram que a remoção de Zn no fino do solo, foi mais significativa do que no solo (Figuras 5.51 a 5.53). No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Zn, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,92 mg Zn/L, 5,03 mg Zn/L e 5,07 mg Zn/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,82 mg, 5,58 mg e 9,37 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 96,20%, 98,25% e 99,04%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.57 a 5.59) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 2,03 mg Zn/mg, 2,07 mg Zn/mg e 2,61 mg Zn/mg, respetivamente.

Em relação à areia, a remoção de Zn foi baixa (Figuras 5.54 a 5.56), quando comparada com os outros dois materiais de enchimento. No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Zn, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,53 mg Zn/L, 0,58 mg Zn/L e 1,06 mg Zn/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções

mássicas (CM) de 0,17 mg, 0,54 mg e 1,67 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 10,43%, 11,04% e 20,15%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.60 a 5.62) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,17 mg Zn/mg, 0,54 mg Zn/mg e 1,67 mg Zn/mg, respetivamente.

Conclui-se que tal como no solo, o Pb foi o metal que apresentou maior sorção no fino do solo, seguido do Zn, Ni, Cu e Cr. Em relação à areia, o Zn foi o metal que apresentou maior sorção neste material de enchimento, seguido do Cu, Pb, Ni e Cr.

Da análise da Figura 5.63, em que se apresenta uma comparação da eficiência de remoção global (TE-BE) de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos três materiais de enchimento, conclui-se que o fino do solo é o material de enchimento que melhor remoção apresenta para os cinco metais analisados, seguido do solo, com valores bastante próximos, apresentando a areia uma percentagem mais baixa, quando comparada com os outros dois materiais de enchimento.

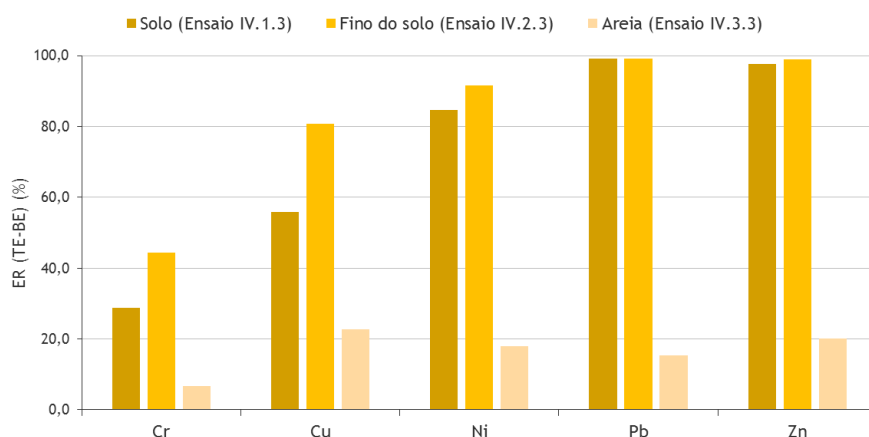


Figura 5.63: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos ensaios da Fase IV, com os três materiais de enchimento (Ensaio IV.1.3, IV.2.3 e IV.3.3)

5.3.2. Fase experimental VIII: Ensaio de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados

5.3.2.1. Ensaio com solo

Os resultados globais para os ensaios realizados com solo (Série VIII.1) são apresentados nas Tabelas I.2.1 a I.2.6. A variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados na Tabela 5.28, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.64 a 5.67 é apresentada a variação dos referidos parâmetros ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados. De referir que a concentração inicial para cada parâmetro é apresentada em apenas uma linha (a laranja), porque o valor médio foi similar para todos os iões metálicos (cerca de 5 mg/L). Os valores de q_s são apresentados nas Figuras 5.68 a 5.70.

Tabela 5.28: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental VIII, Série VIII.1

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,62 - 7,06	5,92 - 6,86	5,47 - 6,00	5,70 - 6,56
Temp. (°C)	22,61 ± 0,46	22,50 ± 0,51	22,56 ± 0,52	22,24 ± 0,54
Cr (mg/L)	5,05 ± 0,10	3,15 ± 0,44	2,68 ± 0,41	2,26 ± 0,43
Cu (mg/L)	5,07 ± 0,19	2,27 ± 0,50	1,56 ± 0,41	1,23 ± 0,43
Ni (mg/L)	5,14 ± 0,11	1,10 ± 0,30	0,59 ± 0,22	0,39 ± 0,13
Pb (mg/L)	5,08 ± 0,12	0,35 ± 0,15	0,09 ± 0,06	0,07 ± 0,05
Zn (mg/L)	5,20 ± 0,10	0,16 ± 0,04	0,07 ± 0,09	0,06 ± 0,11

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ²⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn);

³⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ⁴⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn)

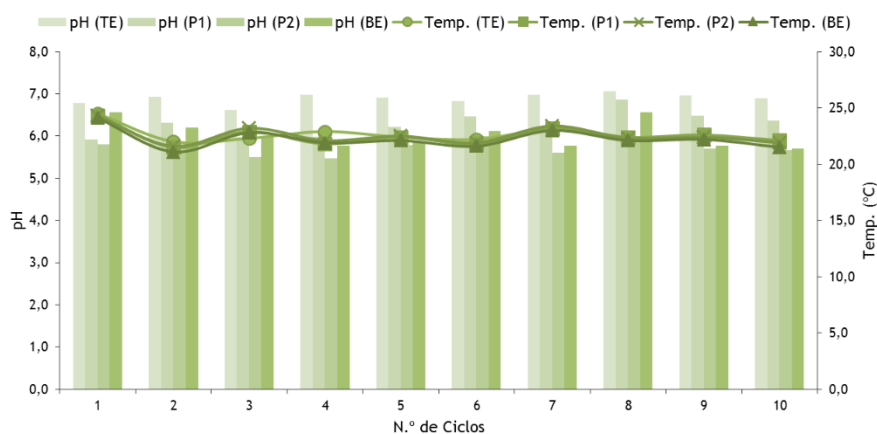


Figura 5.64: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série VIII.1)

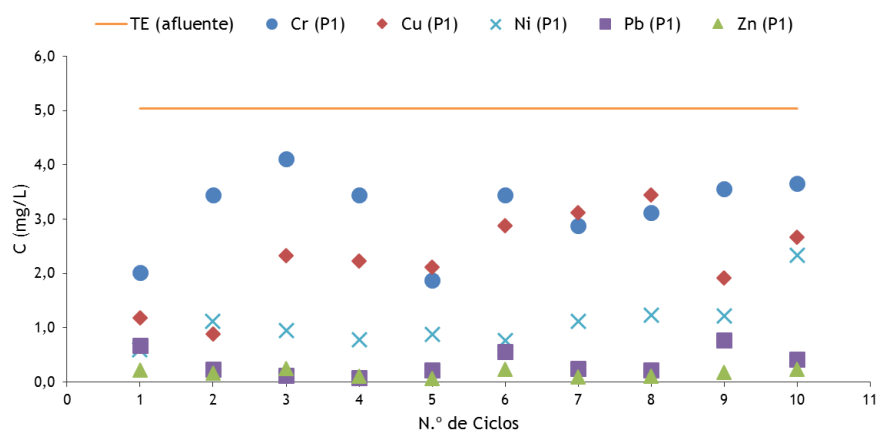


Figura 5.65: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.1)

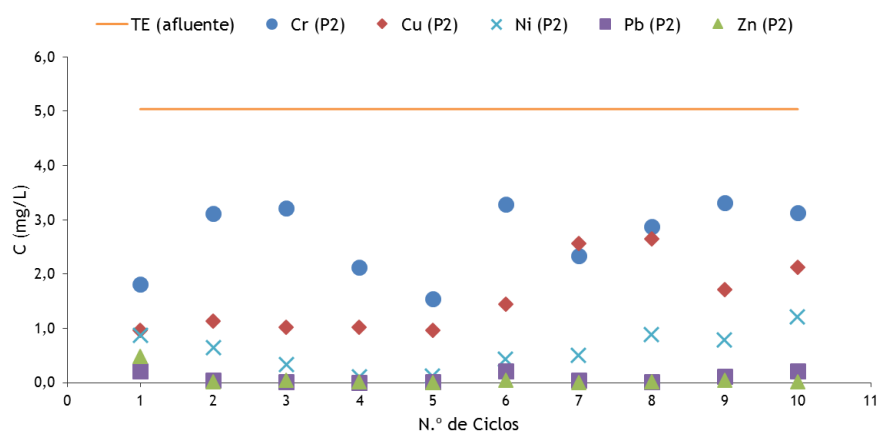


Figura 5.66: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.2)

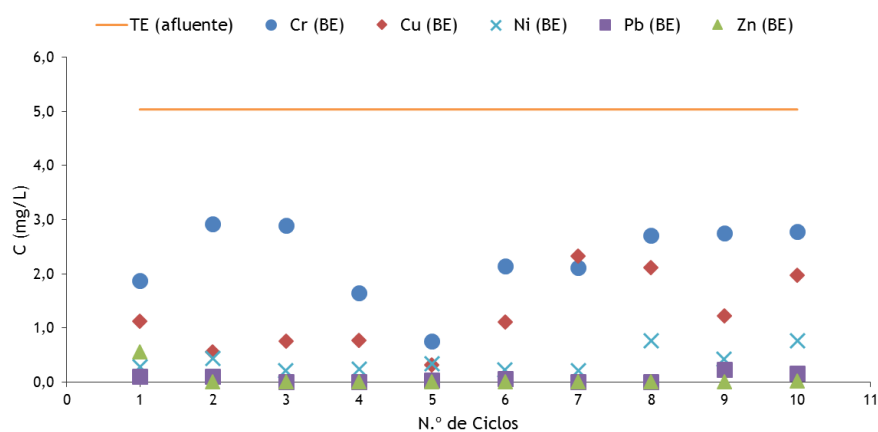


Figura 5.67: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.3)

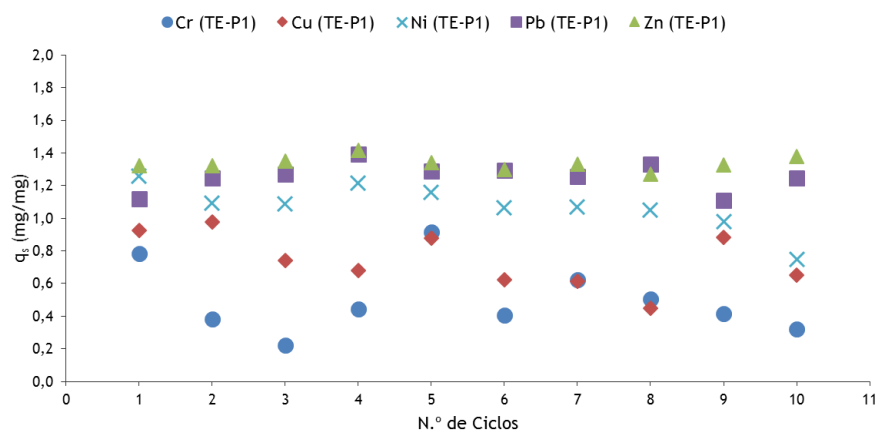


Figura 5.68: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.1)

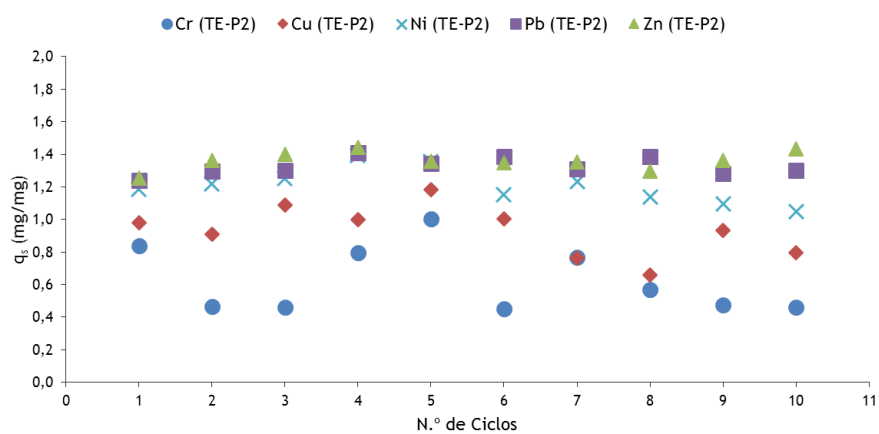


Figura 5.69: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.2)

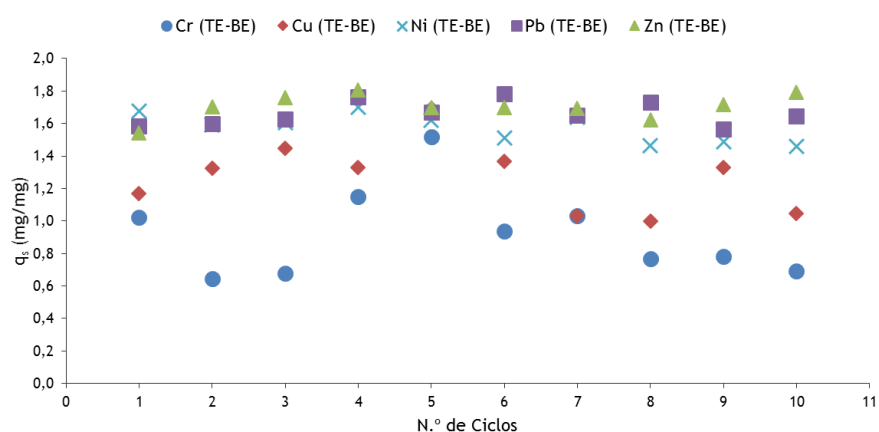


Figura 5.70: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VIII.1.3)

Da análise da Tabela 5.28 e Figura 5.64, na generalidade verificou-se uma descida do pH do TE (6,62 - 7,06) para o P1 (5,92 - 6,86), P2 (5,47 - 6,00) e BE (5,70 - 6,56), o que parece indicar

que houve libertação de íons H^+ , alguns por dissociação devido a hidrólise de unidades tetraédricas e octaédricas, outros por permuta catiónica com os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} . A permuta catiónica com os íons metálicos Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} pode ocorrer para pH abaixo de 6 (LeClaire, 1985), enquanto que para o íon Cr^{3+} só ocorre com significado para pH inferiores a 4 (Wu *et al.*, 2008). A temperatura média, nos vários pontos de amostragem, isto é, TE (22,61°C), P1 (22,50°C), P2 (22,56°C) e BE (22,24°C) manteve-se praticamente constante ao longo de todos os ensaios.

Os resultados mostram que a remoção do metal Cr ocorreu ao longo de todo o ensaio (Figuras 5.65 a 5.67). Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Cr, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 1,89 mg Cr/L, 2,37 mg Cr/L e 2,78 mg Cr/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,56 mg, 2,11 mg e 4,12 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 37,27%, 46,71% e 54,85%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.68 a 5.70) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,50 mg Cr/mg, 0,63 mg Cr/mg e 0,92 mg Cr/mg, respetivamente. A remoção de Cr no solo foi superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

A remoção do metal Cu ocorreu ao longo de todo o ensaio (Figuras 5.65 a 5.67). No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Cu, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 2,80 mg Cu/L, 3,51 mg Cu/L e 3,84 mg Cu/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,83 mg, 3,12 mg e 5,69 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 55,65%, 69,46% e 75,93%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.68 a 5.70) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,74 mg Cu/mg, 0,93 mg Cu/mg e 1,27 mg Cu/mg, respetivamente. A remoção de Cu no solo foi superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

No que refere ao metal Ni, a sua remoção ocorreu também ao longo de todo o ensaio (Figuras 5.65 a 5.67). Em relação à remoção em concentração (ΔC) do metal Ni, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,04 mg Ni/L, 4,55 mg Ni/L e 4,75 mg Ni/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,20 mg, 4,04 mg e 7,04 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 78,60%, 88,50% e 92,42%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.68 a 5.70) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,07 mg Ni/mg, 1,21 mg Ni/mg e 1,58 mg Ni/mg, respetivamente. A remoção de Ni no solo foi superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

Em relação ao metal Pb, a sua remoção ocorreu ao longo de todo o ensaio e foi muito significativa (Figuras 5.65 a 5.67). Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal

Pb, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,73 mg Pb/L, 5,00 mg Pb/L e 5,01 mg Pb/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,40 mg, 4,44 mg e 7,42 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 93,03%, 98,26% e 98,53%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.68 a 5.70) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,26 mg Pb/mg, 1,33 mg Pb/mg e 1,66 mg Pb/mg, respetivamente. A remoção de Pb no solo foi ligeiramente superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental IV).

A remoção do metal Zn ocorreu também ao longo de todo o ensaio e foi muito significativa (Figuras 5.65 a 5.67). No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Zn, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 5,03 mg Zn/L, 5,13 mg Zn/L e 5,13 mg Zn/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,49 mg, 4,56 mg e 7,61 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 96,88%, 98,72% e 98,80%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.68 a 5.70) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,34 mg Zn/mg, 1,36 mg Zn/mg e 1,70 mg Zn/mg, respetivamente. A remoção de Zn no solo foi superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

Conclui-se que o Zn foi o metal que apresentou maior sorção no solo, seguido do Pb, Ni, Cu e Cr.

5.3.2.2. Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia

Para melhor se perceber a influência do fino do solo, na remoção de metais pesados, apresenta-se uma análise comparativa com os resultados do solo (analisado no *Ponto 5.3.2.1*). Inclui-se ainda a análise de resultados com areia.

Os resultados globais para os ensaios realizados com fino do solo (Série VIII.2) e areia (Série VIII.3) são apresentados nas Tabelas I.2.7 a I.2.12 e I.2.13 a I.2.18 do Anexo I, respetivamente. A variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados nas Tabelas 5.29 e 5.30, respetivamente, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.71 e 5.72 apresenta-se a variação de pH e temperatura para o fino do solo e areia, respetivamente, apresentando as Figuras 5.73 a 5.75 e 5.76 a 5.78, referentes ao fino do solo e areia, respetivamente, a variação Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

De referir que, tal como para o solo, a concentração inicial para cada parâmetro é apresentada em apenas uma linha (a laranja), porque o valor médio foi similar para todos os iões metálicos

(cerca de 5 mg/L). Os valores de q_s são apresentados nas Figuras 5.79 a 5.81 e 5.82 a 5.84 para o fino do solo e areia, respetivamente.

Tabela 5.29: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental VIII, Série VIII.2

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,62 - 7,06	4,72 - 6,32	4,52 - 5,15	5,81 - 6,48
Temp. (°C)	22,61 ± 0,46	22,77 ± 0,43	22,68 ± 0,50	22,52 ± 0,44
Cr (mg/L)	5,05 ± 0,10	2,63 ± 0,58	2,22 ± 0,49	1,89 ± 0,48
Cu (mg/L)	5,07 ± 0,19	1,63 ± 0,55	1,08 ± 0,47	0,81 ± 0,41
Ni (mg/L)	5,14 ± 0,11	0,71 ± 0,37	0,44 ± 0,22	0,23 ± 0,09
Pb (mg/L)	5,08 ± 0,12	0,07 ± 0,04	0,03 ± 0,02	0,01 ± 0,01
Zn (mg/L)	5,20 ± 0,10	0,005 ± 0,003	0,003 ± 0,002	0,002 ± 0,002

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ²⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn);

³⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ⁴⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn)

Tabela 5.30: Resultados médios dos ensaios de sorção obtidos na Fase Experimental VIII, Série VIII.3

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,62 - 7,06	6,53 ± 7,09	6,63 ± 7,19	6,87 - 7,26
Temp. (°C)	22,61 ± 0,46	22,47 ± 0,36	22,40 ± 0,35	22,16 ± 0,53
Cr (mg/L)	5,05 ± 0,10	5,17 ± 0,26	5,14 ± 0,18	5,01 ± 0,24
Cu (mg/L)	5,07 ± 0,19	5,00 ± 0,30	4,80 ± 0,40	4,67 ± 0,41
Ni (mg/L)	5,14 ± 0,11	5,13 ± 0,14	5,12 ± 0,21	4,94 ± 0,20
Pb (mg/L)	5,08 ± 0,12	4,96 ± 0,27	4,82 ± 0,34	4,69 ± 0,40
Zn (mg/L)	5,20 ± 0,10	4,92 ± 0,35	4,88 ± 0,33	4,67 ± 0,41

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ²⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn);

³⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn); ⁴⁾ 10 (Cr); 10 (Cu); 10 (Ni); 10 (Pb); 10 (Zn)

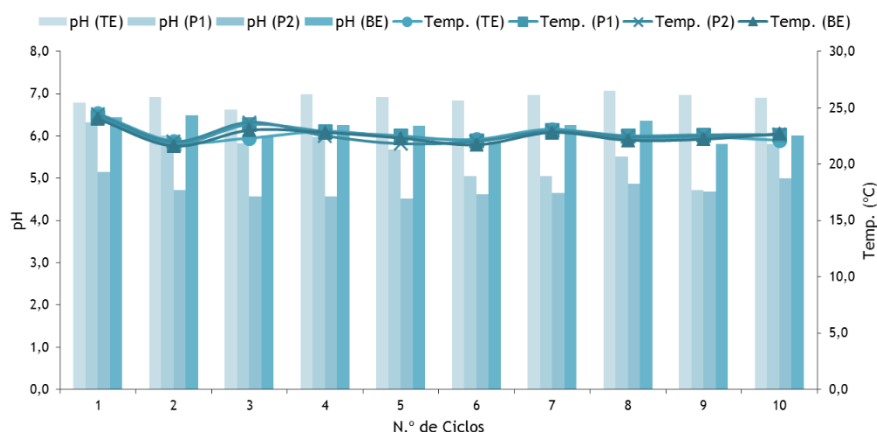


Figura 5.71: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com fino do solo (Série VIII.2)

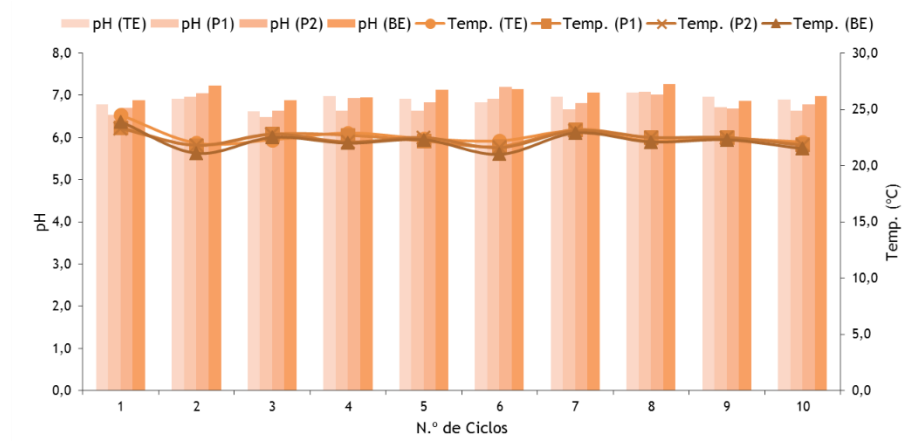


Figura 5.72: Variação do pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série VIII.3)

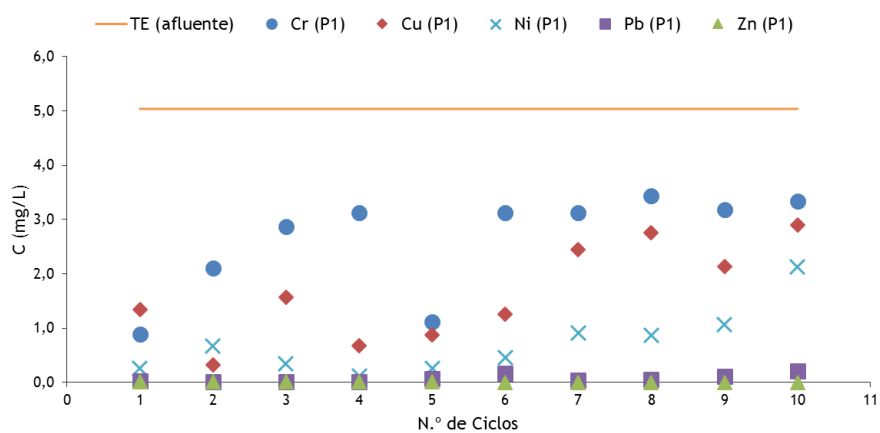


Figura 5.73: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.1)

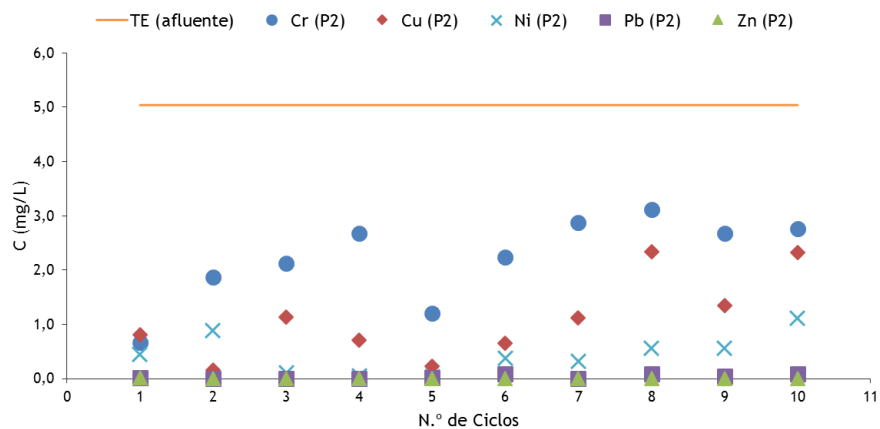


Figura 5.74: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.2)

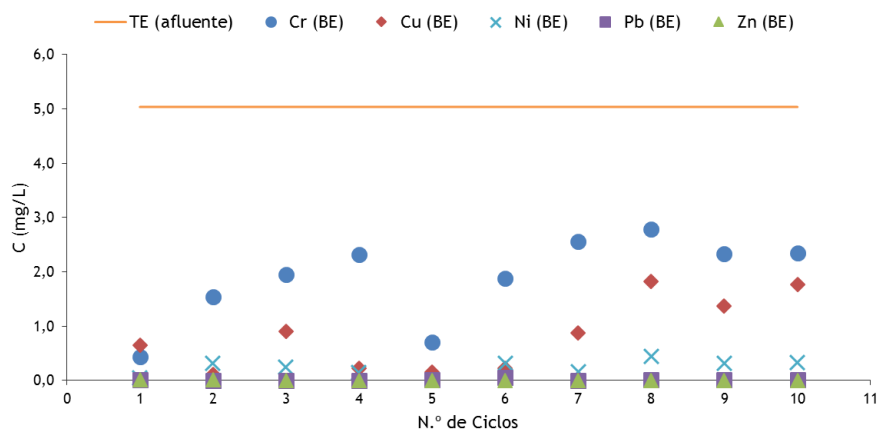


Figura 5.75: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.3)

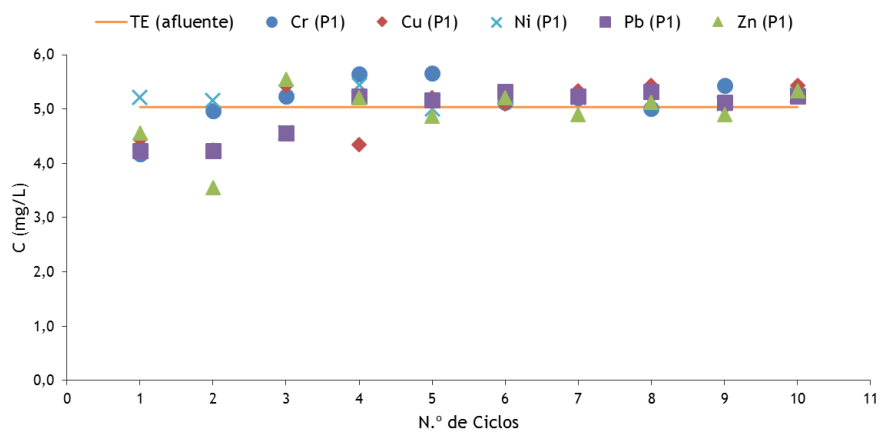


Figura 5.76: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.1)

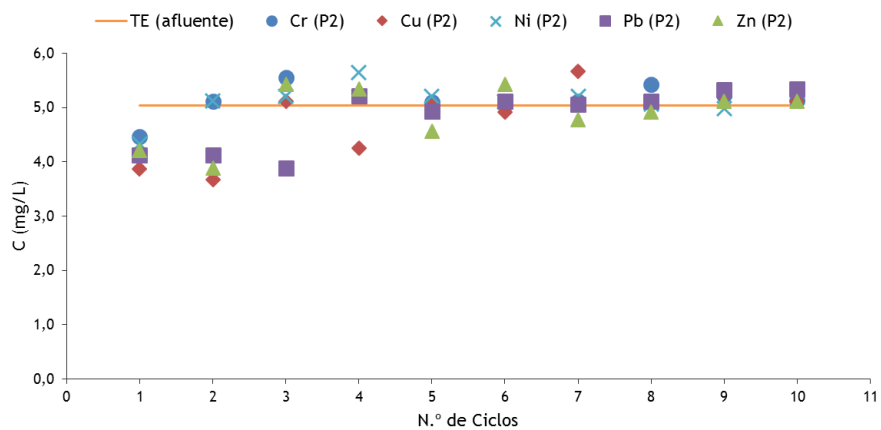


Figura 5.77: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.2)

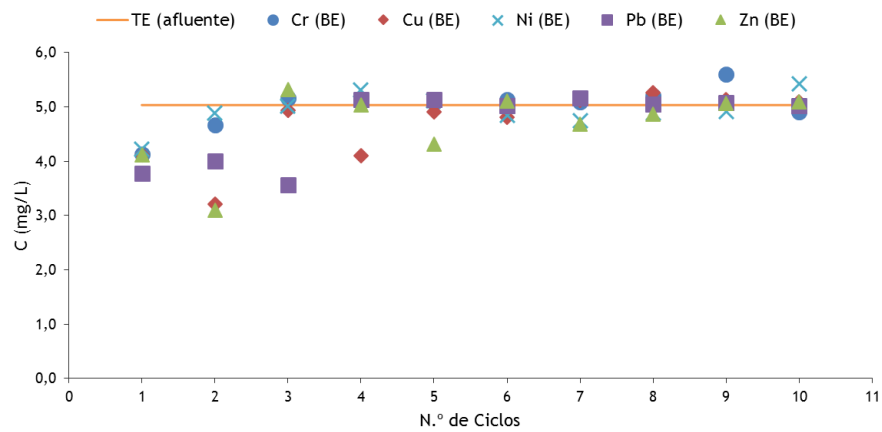


Figura 5.78: Variação de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.3)

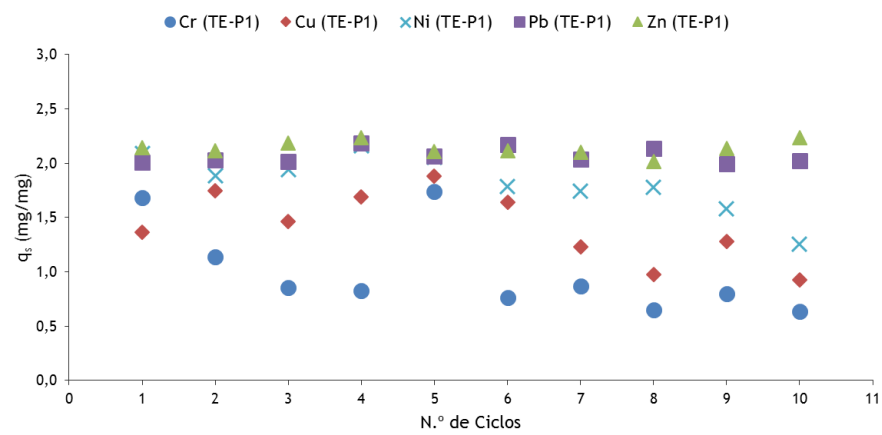


Figura 5.79: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.1)

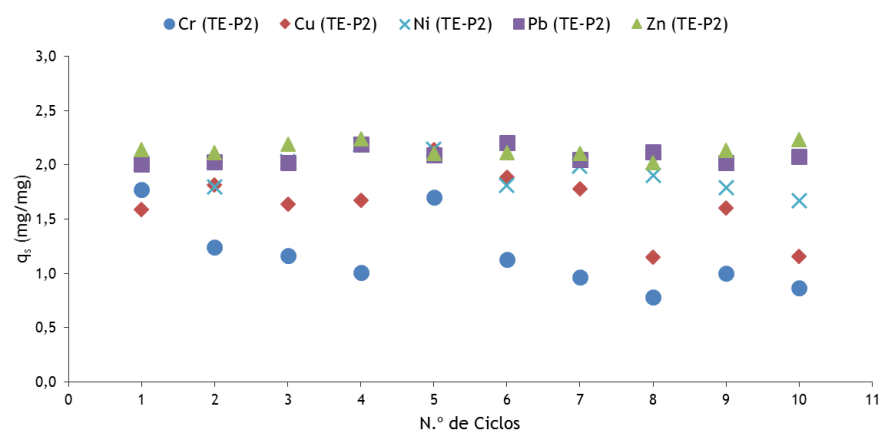


Figura 5.80: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.2)

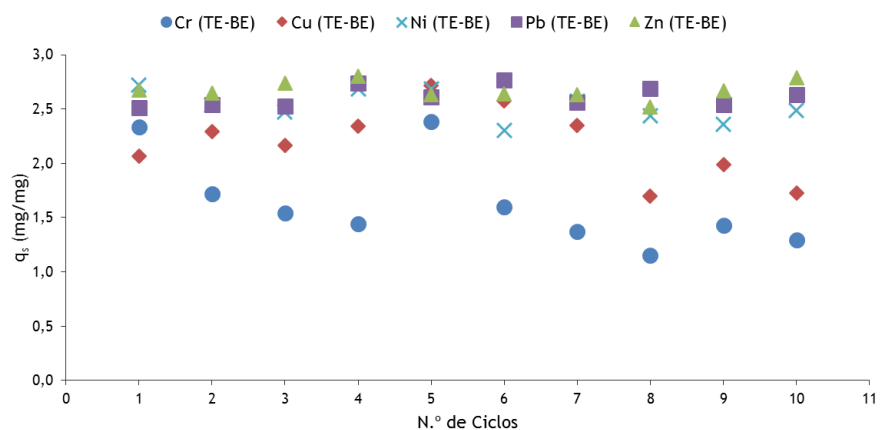


Figura 5.81: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VIII.2.3)

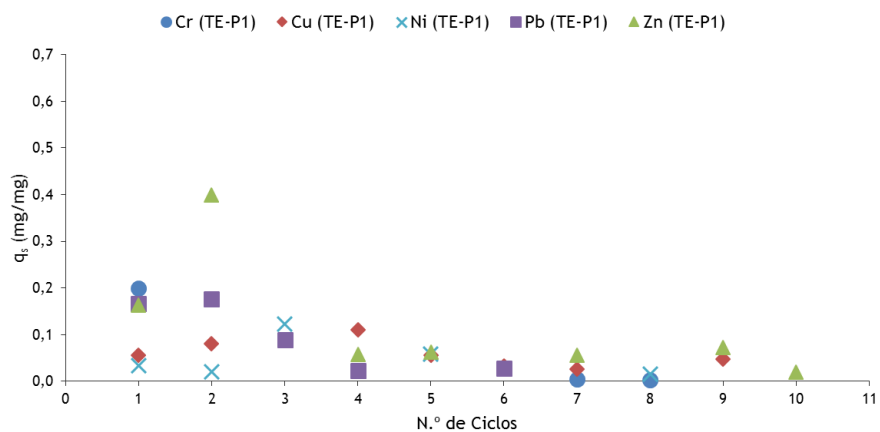


Figura 5.82: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.1)

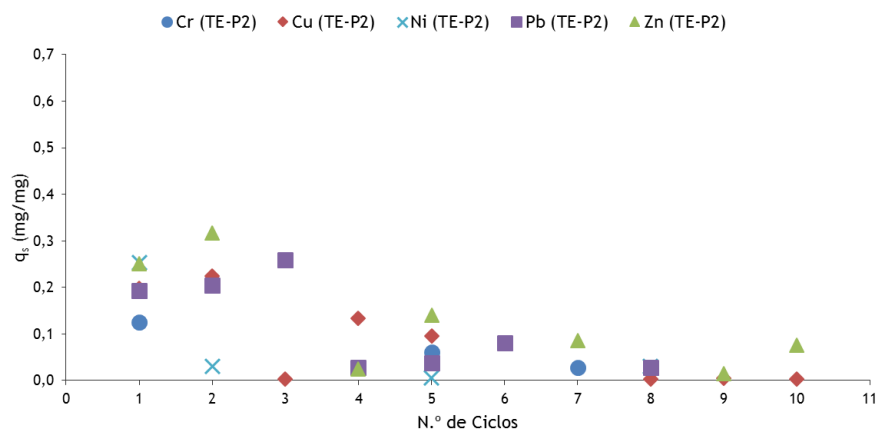


Figura 5.83: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.2)

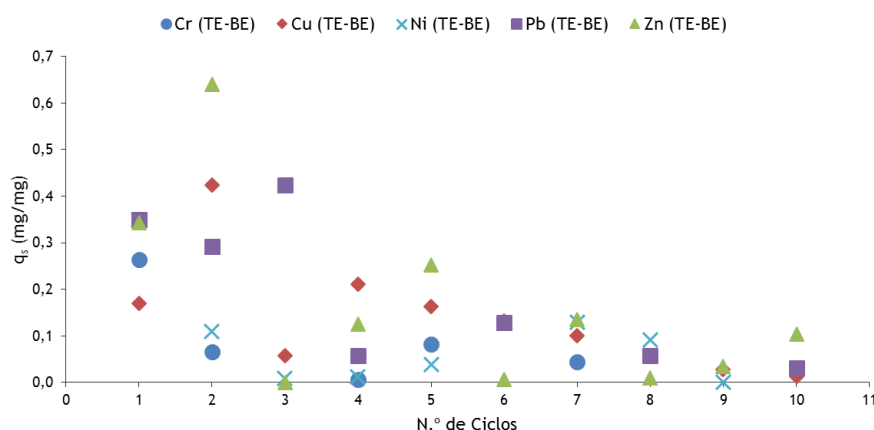


Figura 5.84: Variação da taxa de sorção (q_s) para Cr, Cu, Ni, Pb e Zn ao longo dos ensaios com areia (Ensaio VIII.3.3)

Da análise da Tabela 5.29 e Figura 5.71, para o fino do solo, na generalidade verificou-se uma descida do pH, tal como no solo, do TE (6,62 - 7,06) para o P1 (4,72 - 6,32), P2 (4,52 - 5,15) e BE (5,81 - 6,48). A temperatura média, nos vários pontos de amostragem TE (22,61°C), P1 (22,77°C), P2 (22,68°C) e BE (22,52°C) também se manteve praticamente constante ao longo de todos os ciclos. Analisando a Tabela 5.30 e Figura 5.72, referentes à areia, verifica-se no geral, uma subida de pH do TE (6,62 - 7,06) para o P1 (6,53 - 7,09), P2 (6,63 - 7,19) e BE (6,87 - 7,26).

Os resultados mostram que a remoção de Cr no fino do solo, foi mas significativa do que no solo (Figuras 5.73 a 5.75). Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Cr, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 2,42 mg Cr/L, 2,83 mg Cr/L e 3,16 mg Cr/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,89 mg, 3,13 mg e 5,84 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 47,77%, 55,95% e 62,57%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.79 a 5.81) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,00 mg Cr/mg, 1,16 mg Cr/mg e 1,63 mg Cr/mg, respetivamente. A remoção de Cr no fino do solo foi superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

No que refere à areia, os resultados mostram que a remoção de Cr foi muito baixa (Figuras 5.76 a 5.78), em comparação com os outros dois materiais de enchimento. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Cr, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,27 mg Cr/L, 0,28 mg Cr/L e 0,29 mg Cr/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,09 mg, 0,27 mg e 0,46 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de (5,49%, 5,55% e 5,83%, em média, respetivamente). A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.82 a 5.84) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,07 mg Cr/mg, 0,07 mg Cr/mg e 0,09 mg Cr/mg,

respetivamente. A remoção de Cr na areia foi ligeiramente superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

A remoção de Cu no fino do solo, ocorreu tal como no solo, ao longo de todo o ensaio (Figuras 5.73 a 5.75). No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Cu, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 3,45 mg Cu/L, 3,99 mg Cu/L e 4,26 mg Cu/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,27 mg, 4,42 mg e 7,87 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 68,37%, 78,85% e 84,15%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.79 a 5.81) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,42 mg Cu/mg, 1,64 mg Cu/mg e 2,19 mg Cu/mg, respetivamente. A remoção de Cu no fino do solo foi superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

Em relação à areia, a remoção de Cu foi baixa (Figuras 5.76 a 5.78), quando comparada com os outros dois materiais de enchimento. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) do metal Cu, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,23 mg Cu/L, 0,33 mg Cu/L e 0,46 mg Cu/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,07 mg, 0,31 mg e 0,72 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 4,71%, 6,85% e 9,41%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.82 a 5.84) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,06 mg Cu/mg, 0,08 mg Cu/mg e 0,14 mg Cu/mg, respetivamente. A remoção de Cu na areia foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental IV).

No que refere ao Ni, a sua remoção no fino do solo foi bastante significativa (Figuras 5.73 a 5.75), tal como aconteceu no solo. Em relação à remoção em concentração (ΔC) do metal Ni, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,43 mg Ni/L, 4,70 mg Ni/L e 4,91 mg Ni/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,64 mg, 5,20 mg e 9,06 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 86,18%, 91,34% e 95,42%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.79 a 5.81) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 1,83 mg Ni/mg, 1,93 mg Ni/mg e 2,53 mg Ni/mg, respetivamente. A remoção de Ni no fino do solo foi superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

A remoção de Ni na areia, foi baixa (Figuras 5.76 a 5.78), quando comparada com os outros dois materiais de enchimento. Em relação à remoção em concentração (ΔC) do metal Ni, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,19 mg Ni/L, 0,32 mg Ni/L e 0,34 mg Ni/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,07 mg, 0,23 mg e 0,53 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 4,43%, 4,59% e 6,38%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.82 a 5.84) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,06 mg Ni/mg, 0,06 mg

Ni/mg e 0,11 mg Ni/mg, respetivamente. A remoção de Ni na areia foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental IV).

Em relação ao Pb, a sua remoção no fino do solo também foi muito significativa (Figuras 5.73 a 5.75) e no que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Pb, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 5,02 mg Pb/L, 5,05 mg Pb/L e 5,08 mg Pb/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,85 mg, 5,60 mg e 9,37 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 98,67%, 99,38% e 99,83%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.79 a 5.81) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 2,07 mg Pb/mg, 2,08 mg Pb/mg e 2,61 mg Pb/mg, respetivamente. A remoção de Pb no fino do solo foi ligeiramente superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

A remoção de Pb na areia foi baixa (Figuras 5.76 a 5.78), quando comparada com os outros dois materiais de enchimento e no que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Pb, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,46 mg Pb/L, 0,47 mg Pb/L e 0,61 mg Pb/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,14 mg, 0,45 mg e 0,96 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 9,21%, 9,45% e 12,20%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.82 a 5.84) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 0,11 mg Pb/mg, 0,12 mg Pb/mg e 0,19 mg Pb/mg, respetivamente. A remoção de Pb na areia foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental IV).

Os resultados mostram que a remoção de Zn no fino do solo, foi mais significativa do que no solo (Figuras 5.73 a 5.75). No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Zn, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 5,19 mg Zn/L, 5,19 mg Zn/L e 5,20 mg Zn/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,92 mg, 5,76 mg e 9,60 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 99,91%, 99,94% e 99,96%, em média, respetivamente. A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.79 a 5.81) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de 2,14 mg Zn/mg, 2,14 mg Zn/mg e 2,67 mg Zn/mg, respetivamente. A remoção de Zn no fino do solo foi superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental VIII).

Em relação à areia, a remoção de Zn foi baixa (Figuras 5.76 a 5.78), quando comparada com os outros dois materiais de enchimento. No que refere à remoção em concentração (ΔC) do metal Zn, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de (0,47 mg Zn/L, 0,52 mg Zn/L e 0,53 mg Zn/L, em média, respetivamente), a que correspondem remoções mássicas (CM) de (0,15 mg, 0,49 mg e 0,83 mg, em média, respetivamente) e eficiências de remoção (ER) de (9,13%, 9,98% e 10,12%, em média, respetivamente). A taxa de sorção (q_s) (Figuras 5.82 a 5.84) nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) apresentou valores médios de (0,12

mg Zn/mg, 0,13 mg Zn/mg e 0,16 mg Zn/mg, respetivamente). A remoção de Zn na areia foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental IV).

Conclui-se que o tal como no solo, o Zn foi o metal que apresentou maior sorção no fino do solo, seguido do Pb, Ni, Cu e Cr. Em relação à areia, o Pb foi o metal que apresentou maior sorção neste material de enchimento, seguido do Zn, Cu, Ni e Cr.

Da análise da Figura 5.85, em que se apresenta uma comparação da eficiência de remoção global (TE-BE) de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos três materiais de enchimento, conclui-se que o fino do solo é o material de enchimento que melhor remoção apresenta para os cinco parâmetros analisados, seguido do solo, com valores bastante próximos, apresentando a areia uma percentagem mais baixa, quando comparada com os outros dois materiais de enchimento, tal como verificado na Fase experimental IV.

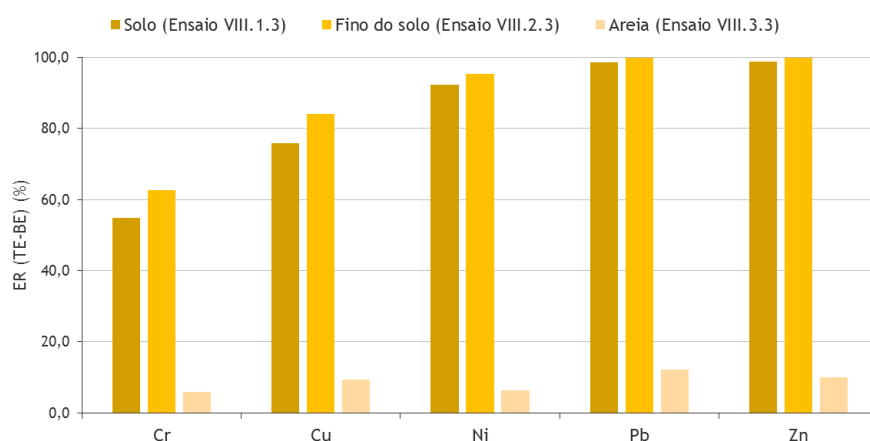


Figura 5.85: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn nos ensaios da Fase VIII, com os três materiais de enchimento (Ensaio VIII.1.3, VIII.2.3 e VIII.3.3)

Na Figura 5.86 apresenta-se a eficiência de remoção global (TE-BE) para os cinco metais pesados nos três materiais de enchimento nos ensaios em descontínuo (Fase experimental IV) e contínuo (Fase experimental VIII).

Verifica-se que para o solo e fino do solo, as eficiências de remoção mais elevadas ocorreram para os ensaios em contínuo (Fase experimental VIII), com pequenas oscilações para o Pb, ao contrário da areia, em que as maiores eficiências de remoção se verificaram nos ensaios em descontínuo (Fase experimental IV), com pequenas oscilações para o Cr.

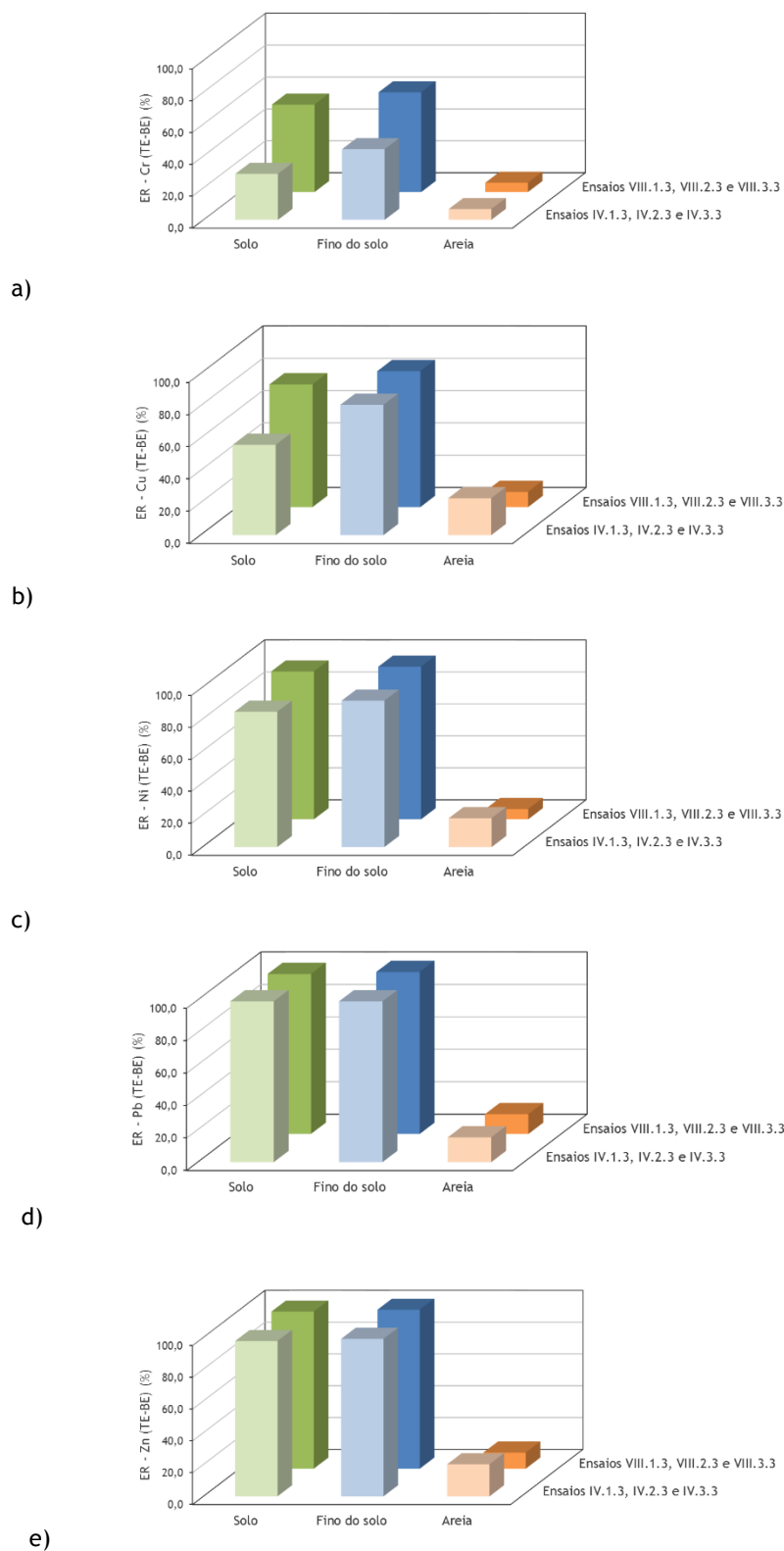


Figura 5.86: Eficiências de remoção globais (TE-BE), dos cinco metais pesados, nos três materiais de enchimento (Fases experimentais IV e VIII)

Estes valores são inferiores à remoção média observada para os cinco metais nos ensaios da Fase experimental II, onde foi utilizada uma razão fino do solo/líquido mais baixa, um tempo

de contacto de 24 horas e onde os valores de pH foram mais baixos. Färm (2002) obteve ER superiores para o Cr (75%) e inferiores para o Cu (72%) e Zn (78%) em coluna com alimentação contínua e com cargas hidráulicas superiores e pH superiores (entre 6,5 e 7,0), tendo a remoção dos metais ocorrido essencialmente por complexação e precipitação na forma de hidróxidos, que é também o modo de remoção mais comum apontado por Fike (2001) para aquele intervalo de pH.

A ocorrência de valores de pH superiores a 6 nos ensaios em coluna, é favorável à hidrólise de metais. Assim, estes valores de pH, associados a um maior tempo de contacto parece ter favorecido a remoção de iões Cr^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} por complexação e precipitação na forma de hidróxidos, embora possa também ter ocorrido alguma permuta catiónica com H^+ e uma diminuição de OH^- por hidratação de óxidos de ferro e alumínio, uma vez que o pH baixa para valores abaixo de 6 em alguns ensaios. A ligação de grupos hidroxilos a estruturas de alumina, zircónia e sílica, que se terão associado ao ião Cr^{3+} para formar hidróxidos deste metal e precipitar, foi observado experimentalmente por Vuurman *et al.* (1993).

A menor remoção de Cr em comparação com Cu, Ni, Pb e Zn pode estar relacionada com a competição das várias espécies de metais em solução que, de acordo com Fike (2001), favorece as espécies de menor carga quando não há variações na força iónica da solução, e o ião Cr^{3+} é o que tem carga mais elevada.

Estes ensaios mostram que o solo e o fino do solo utilizados possuem capacidade reativa para remover Cr, Cu, Ni, Pb e Zn, por mecanismos de sorção, para concentrações entre 1 e 10 mg/L, podendo ser utilizado em sistemas de alimentação descontínua (aplicáveis a leitos filtrantes ou bacias de detenção ou armazenamento), ou em sistemas de alimentação contínua (aplicáveis a lagoas de infiltração), para alturas de enchimento de 20 cm e tempos de retenção hidráulicos entre 3,5 e 5,1 dias. Assim, estes dois materiais de enchimento podem ser utilizados como meios filtrantes reativos daquelas infraestruturas para a remoção daqueles poluentes.

5.4. Fase experimental XI: Ensaios de dessorção em *batch*

Os resultados dos ensaios obtidos nas Fase experimental XI são apresentados no Anexo II. Nas Tabelas II.1.1 a II.1.3 e II.2.1 a II.2.4, apresentam-se os resultados dos ensaios de dessorção após realização dos ensaios em *batch* e em coluna, respetivamente. O pH e a temperatura foram registados no início e no final dos ensaios. A concentração de metais e fosfato, dessorvidos, foram medidos nas 24 horas do período experimental.

5.4.1. Material resultante dos ensaios em *batch*

Nas Figuras 5.87 a 5.102 apresenta-se a concentração de metais e fosfato dessorvidos a pH 2,0 e pH 6,0, para o fino do solo resultante dos ensaios da cinética de reação (ensaios da Fase experimental II, Série II.1, massa inicial (m_i) de 0,5 g) e isotérmicas de sorção (ensaios da Fase experimental II, Séries II.2 e II.3, massa inicial (m_i) de 1,0 g e 0,1 g, respetivamente). Na Tabela 5.31 apresenta-se a percentagem de recuperação de metais a pH 2,0 e pH 6,0.

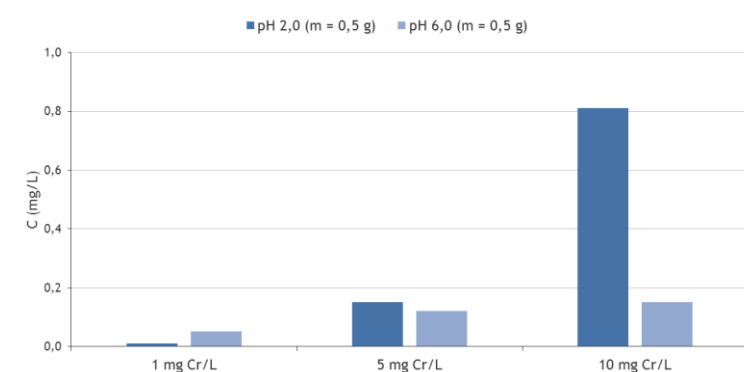


Figura 5.87: Concentração de Cr dessorvido (Ensaio XI.1.1)

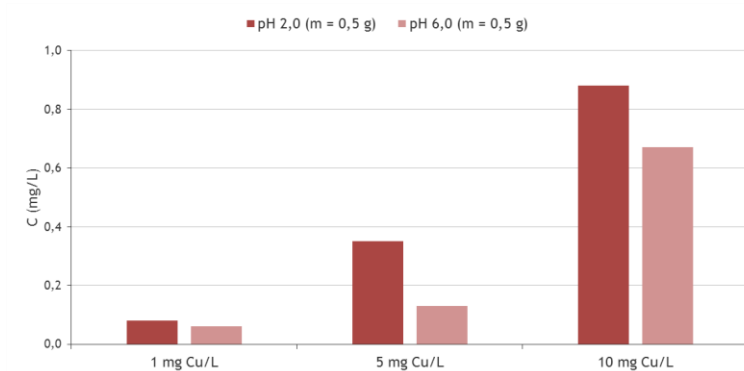


Figura 5.88: Concentração de Cu dessorvido (Ensaio XI.1.2)

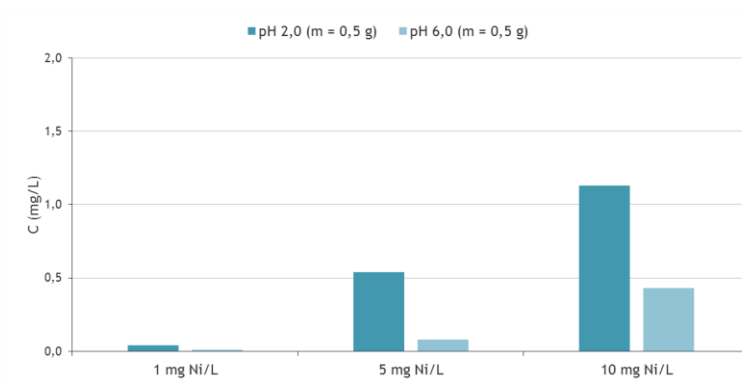


Figura 5.89: Concentração de Ni desorvido (Ensaio XI.1.3)

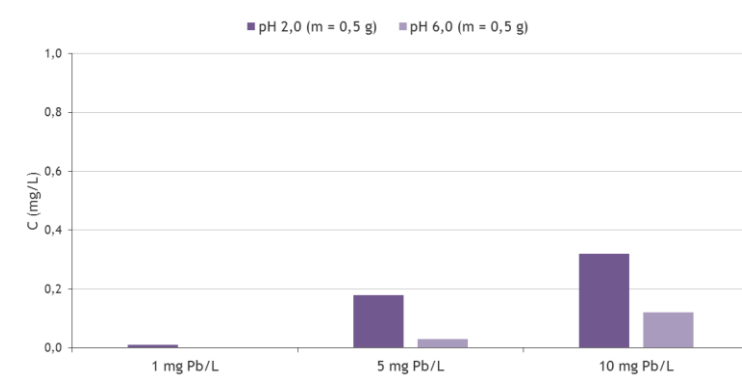


Figura 5.90: Concentração de Pb desorvido (Ensaio XI.1.4)

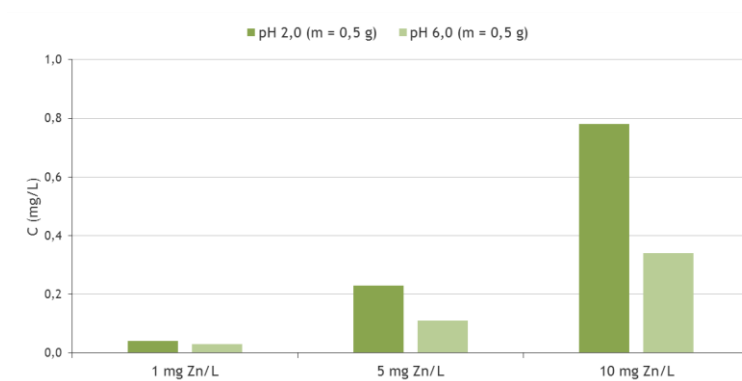


Figura 5.91: Concentração de Zn desorvido (Ensaio XI.1.5)

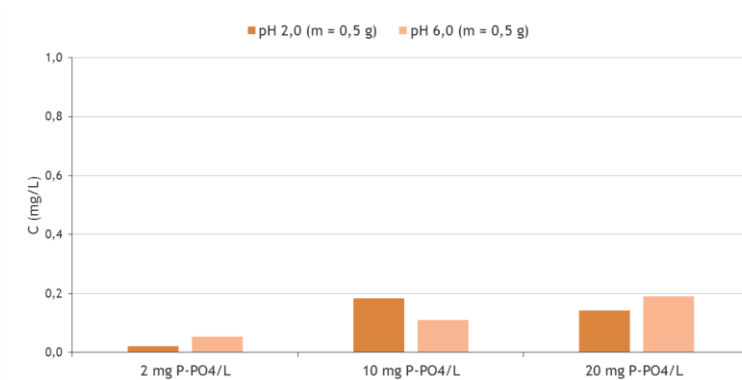


Figura 5.92: Concentração de P-PO₄ desorvido (Ensaio XI.1.6)

Verifica-se que para os ensaios realizados com o fino do solo resultante dos ensaios da Fase experimental II (Série II.1, de 0,5 g), se libertou uma maior concentração de todos os metais a pH 2,0 e para as Ci mais elevadas. No fosfato, verificou-se uma maior libertação de metal a pH 6,0 para a concentração mais elevada e mais baixa, e a pH 2,0 na Ci intermédia.

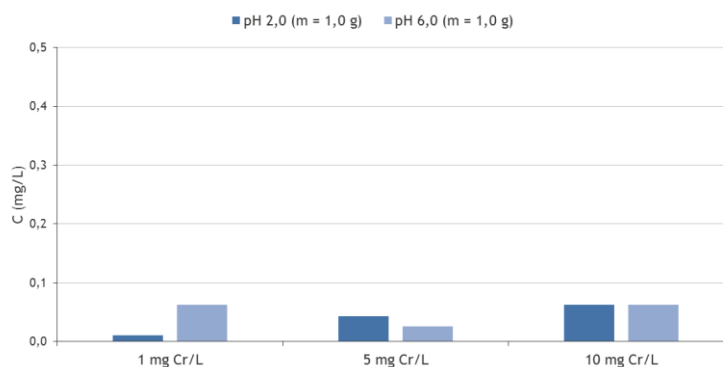


Figura 5.93: Concentração de Cr desorvido (Ensaio XI.2.1)

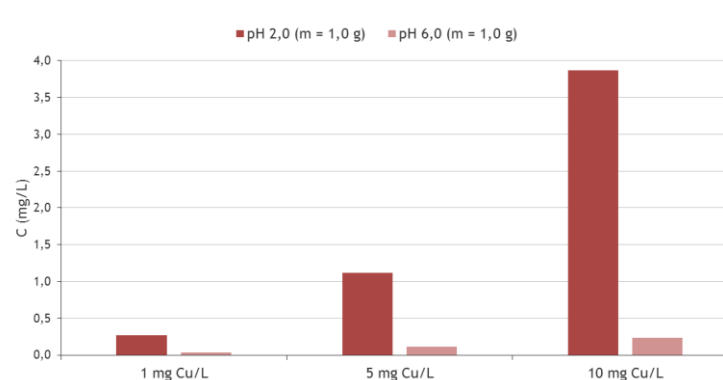


Figura 5.94: Concentração de Cu desorvido (Ensaio XI.2.2)

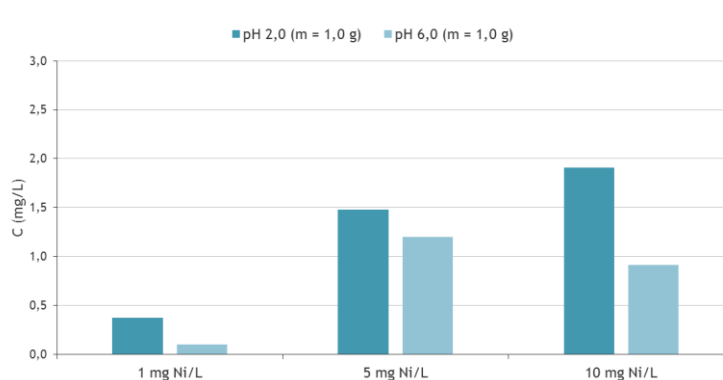


Figura 5.95: Concentração de Ni desorvido (Ensaio XI.2.3)

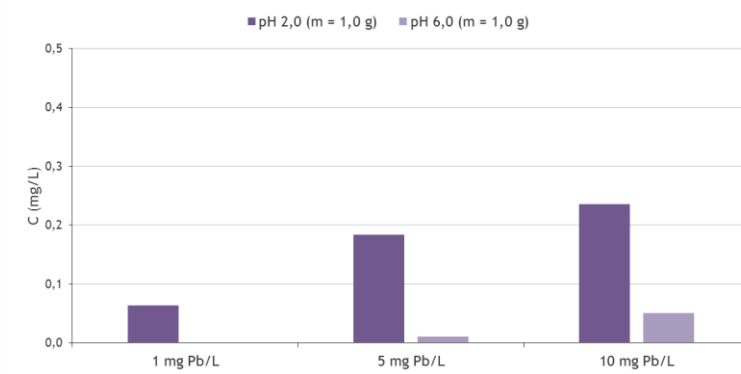


Figura 5.96: Concentração de Pb desorvido (Ensaio XI.2.4)

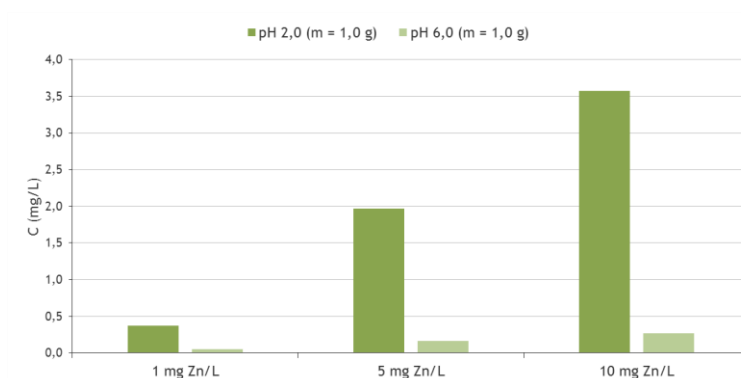


Figura 5.97: Concentração de Zn desorvido (Ensaio XI.2.5)

Verifica-se que para os ensaios realizados com o fino do solo resultante dos ensaios da Fase experimental II (Série II.2, de 1,0 g), se libertou uma maior concentração de metais Cu, Ni, Pb e Zn a pH 2,0 e para as Ci mais elevadas, com oscilações para o Cr.

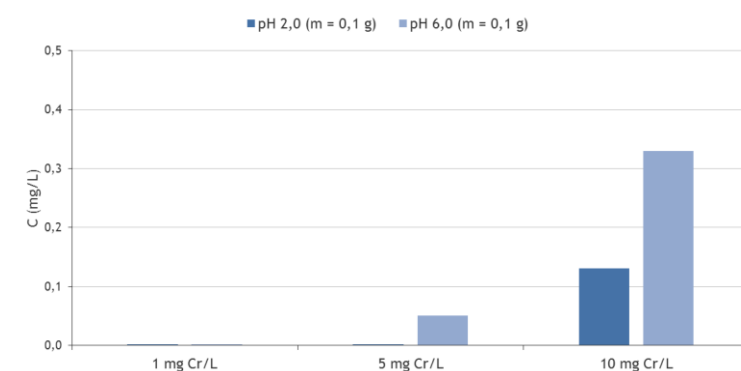


Figura 5.98: Concentração de Cr desorvido (Ensaio XI.3.1)

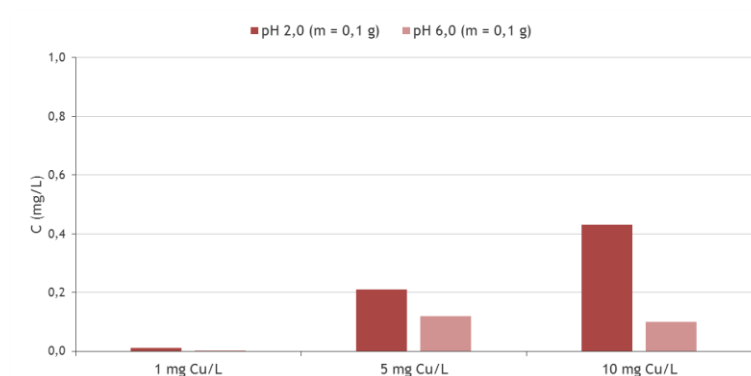


Figura 5.99: Concentração de Cu desorvido (Ensaio XI.3.2)

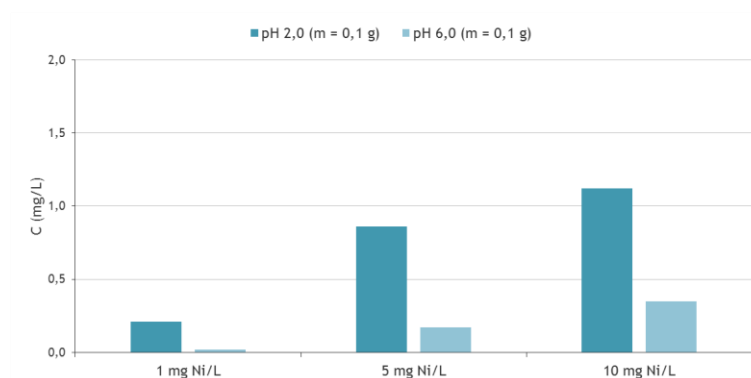


Figura 5.100: Concentração de Ni desorvido (Ensaio XI.3.3)

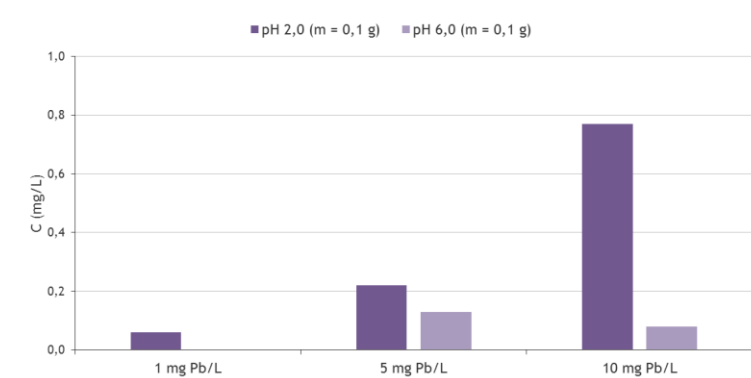


Figura 5.101: Concentração de Pb desorvido (Ensaio XI.3.4)

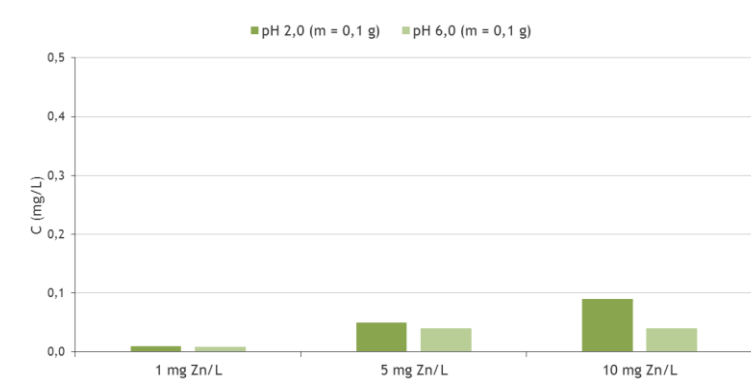


Figura 5.102: Concentração de Zn desorvido (Ensaio XI.3.5)

Verifica-se que para os ensaios realizados com o fino do solo resultante dos ensaios da Fase experimental II (Série II.3, de 0,1 g), se libertou uma maior concentração de metais Cu, Ni, Pb e Zn a pH 2,0 e para as Ci mais elevadas. Situação contrária, foi verificada no Cr, em que a maior concentrada libertada foi a pH 6,0 e também para a Ci mais elevada.

Tabela 5.31: Percentagem de recuperação de metais e fosfato (Séries XI.1 a XI.3)

Metais e Fosfato	C _i (teórica) (mg/L)	% de recuperação					
		m _i = 0,1 g		m _i = 0,5 g		m _i = 1,0 g	
		pH 2,0	pH 6,0	pH 2,0	pH 6,0	pH 2,0	pH 6,0
Cr	1	0,00	0,00	11,11	55,56	8,33	51,67
	5	0,48	23,81	36,59	29,27	4,13	2,40
	10	40,63	¹⁾	87,10	16,13	4,46	4,46
Cu	1	1,22	0,37	17,39	13,04	50,94	7,36
	5	22,83	13,04	36,08	13,40	¹⁾	11,15
	10	24,71	5,75	44,00	33,50	¹⁾	10,82
Ni	1	87,50	8,33	5,41	1,35	71,15	19,23
	5	60,14	11,89	30,68	4,55	75,51	61,22
	10	33,84	10,57	43,97	16,73	61,38	29,26
Pb	1	9,09	0,15	1,05	0,11	7,19	0,11
	5	9,44	5,58	9,47	1,58	7,39	0,44
	10	15,78	1,64	7,71	2,89	4,74	1,02
Zn	1	2,13	1,70	4,40	3,30	45,68	6,17
	5	2,69	2,15	10,90	5,21	84,55	6,87
	10	2,93	1,30	23,42	10,21	99,17	7,50
P-PO ₄	2	²⁾	²⁾	0,81	2,04	²⁾	²⁾
	10	²⁾	²⁾	2,30	1,38	²⁾	²⁾
	20	²⁾	²⁾	1,13	1,52	²⁾	²⁾

¹⁾ Erro experimental, ou o fino do solo na sua composição apresentava Cr e Cu que também foi libertado;

²⁾ Não foram realizados ensaios de dessorção para massas de 0,1 g e 1,0 g.

5.4.2. Material resultante dos ensaios em coluna

Nas Figuras 5.103 a 5.114 apresenta-se a concentração de metais e fosfato dessorvidos a pH 2,0 e pH 6,0, para o fino do solo resultante dos ensaios em coluna (descontínuo e contínuo), separados em três camadas do meio filtrante (TE-P1), (P1-P2) e (P2-Areia). Na Tabela 5.32 apresenta-se a percentagem de recuperação de metais a pH 2,0 e pH 6,0.

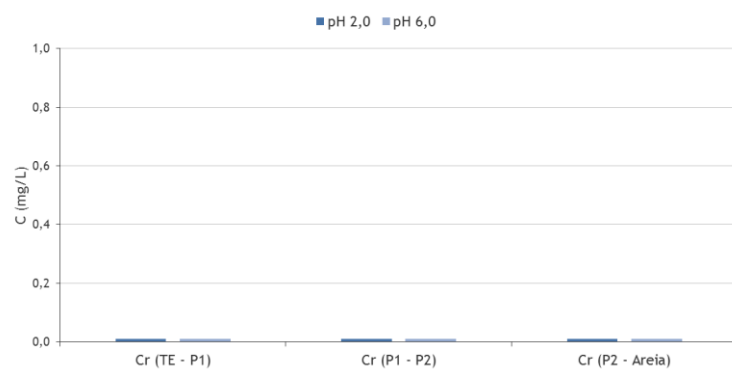


Figura 5.103: Concentração de Cr desorvido (Ensaio XI.4.1)

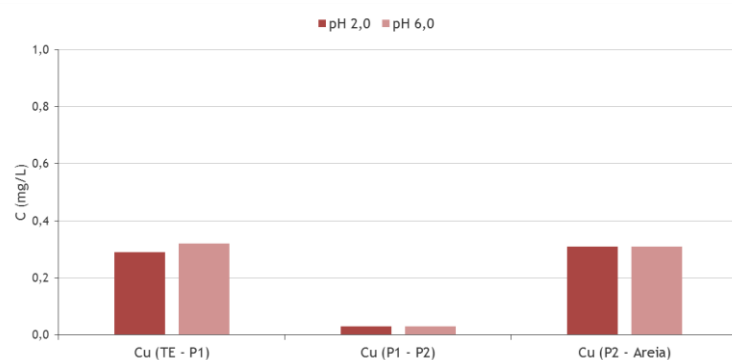


Figura 5.104: Concentração de Cu desorvido (Ensaio XI.4.2)

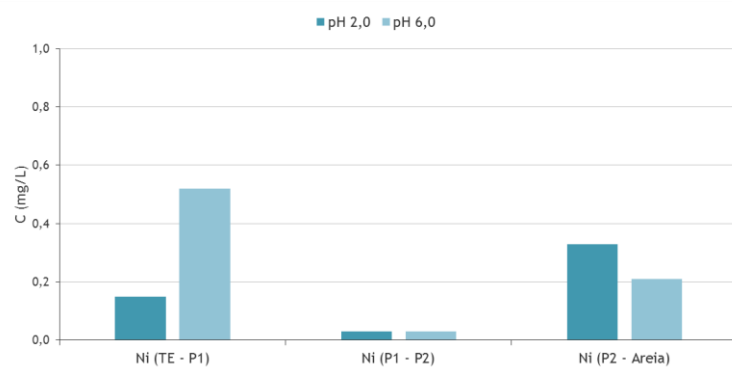


Figura 5.105: Concentração de Ni desorvido (Ensaio XI.4.3)

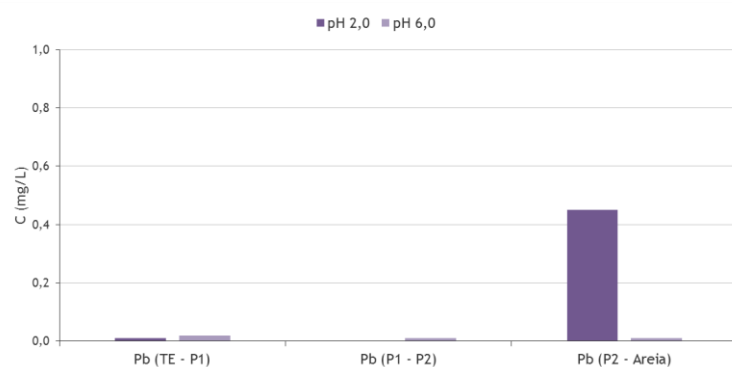


Figura 5.106: Concentração de Pb desorvido (Ensaio XI.4.4)

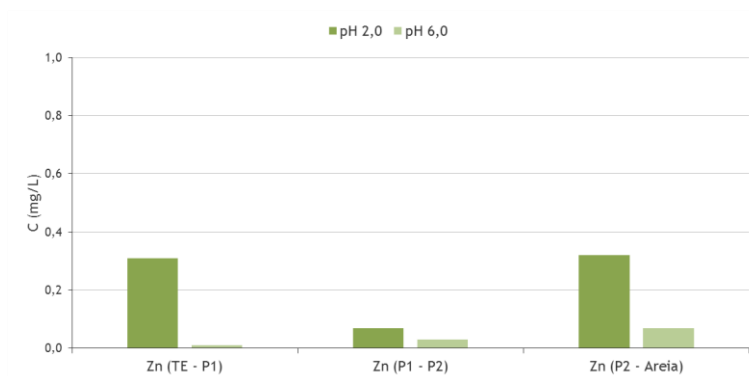


Figura 5.107: Concentração de Zn desorvido (Ensaio XI.4.5)

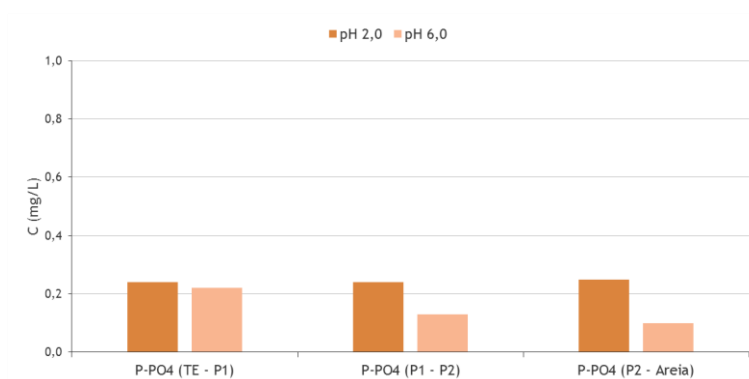


Figura 5.108: Concentração de P-PO₄ desorvido (Ensaio XI.4.6)

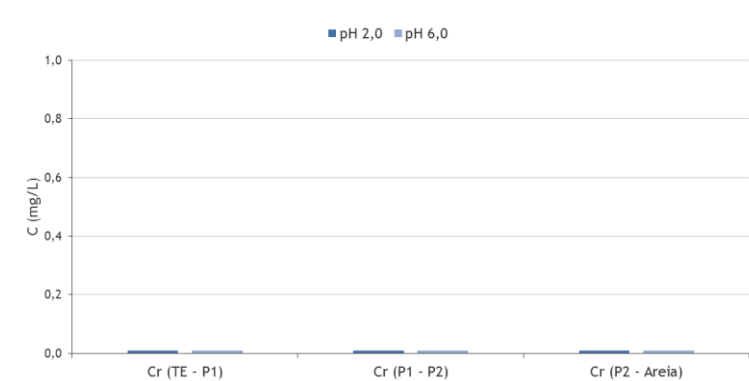


Figura 5.109: Concentração de Cr desorvido (Ensaio XI.5.1)

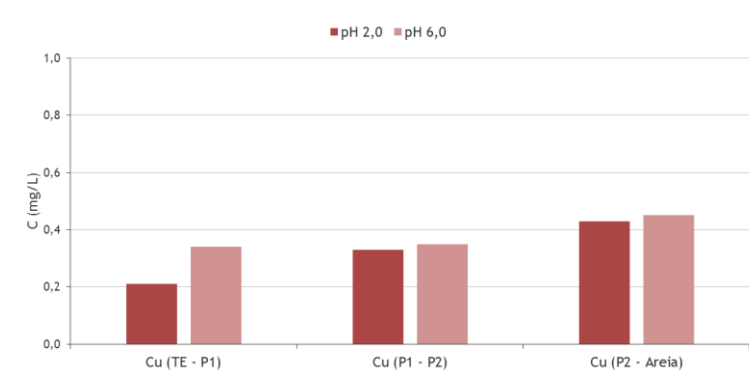


Figura 5.110: Concentração de Cu desorvido (Ensaio XI.5.2)

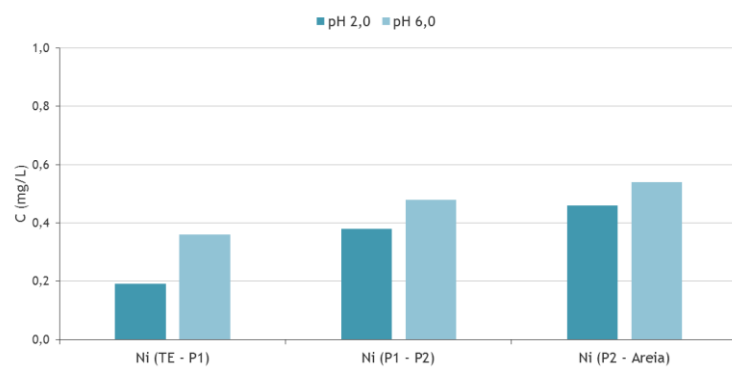


Figura 5.111: Concentração de Ni desorvido (Ensaio XI.5.3)

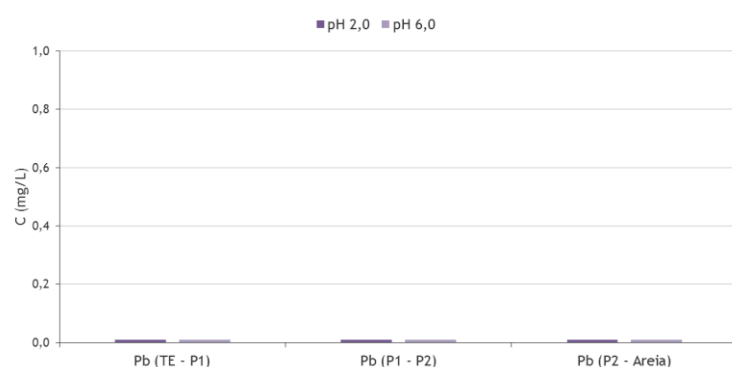


Figura 5.112: Concentração de Pb desorvido (Ensaio XI.5.4)

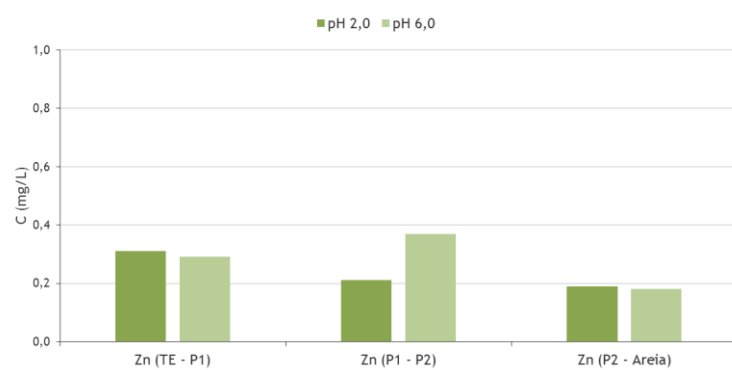


Figura 5.113: Concentração de Zn desorvido (Ensaio XI.5.5)

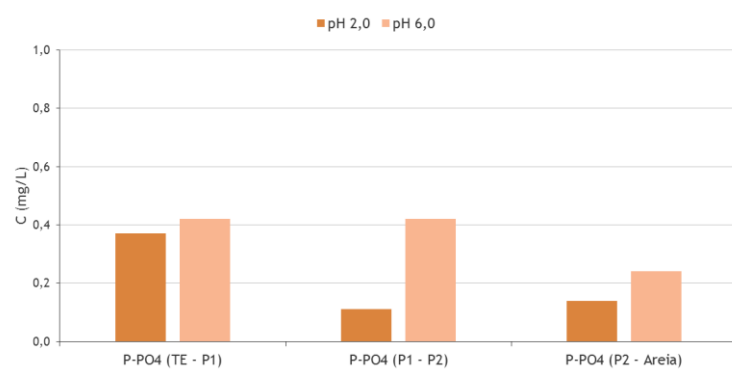


Figura 5.114: Concentração de P-PO₄ desorvido (Ensaio XI.5.6)

Tabela 5.32: Percentagens de recuperação de metais e fosfato (Séries XI.4 e XI.5)

Metais e Fosfato	Troço da coluna	% de recuperação			
		Descontínuo		Contínuo	
		pH 2,0	pH 6,0	pH 2,0	pH 6,0
Cr	TE-P1	0,08	0,08	0,04	0,04
	P1-P2	0,17	0,17	0,24	0,24
	P2-Areia	0,23	0,23	0,30	0,30
Cu	TE-P1	1,03	1,13	0,61	0,99
	P1-P2	0,35	0,35	6,03	6,40
	P2-Areia	7,79	7,79	15,81	16,54
Ni	TE-P1	0,38	1,31	0,43	0,81
	P1-P2	0,86	0,86	12,62	15,95
	P2-Areia	15,57	9,91	19,66	23,08
Pb	TE-P1	0,02	0,04	0,02	0,02
	P1-P2	0,19	1,85	2,56	2,56
	P2-Areia	1)	4,00	4,35	4,35
Zn	TE-P1	0,63	0,02	0,60	0,56
	P1-P2	6,42	2,75	1)	1)
	P2-Areia	68,09	14,89	1)	1)
P-PO ₄	TE-P1	0,29	0,27	0,35	0,40
	P1-P2	13,19	7,14	0,26	0,98
	P2-Areia	23,36	9,35	0,82	1,41

1) Erro experimental, ou o fino do solo na sua composição apresentava Pb e Zn que também foi libertado

5.5. Fases experimentais III e VII: Ensaios de traçagem

5.5.1. Determinação e análise das curvas DTR nos ensaios com solo

As curvas-resposta obtidas em absorvâncias, foram transformadas em curvas-resposta de concentração de Blue Dextran no tempo (curvas $C(t)$), tendo sido utilizada a reta de calibração que se apresentou na Tabela III.2.1, do Anexo III.2.

Os resultados globais (concentração de Blue Dextran no tempo) para todos os ensaios realizados com solo, são apresentados nas Tabelas III.3.1 a III.3.4 do Anexo III.3.

Foram determinadas as curvas $E(t)$ a partir das curvas $C(t)$ e da integração numérica das áreas por elas definidas, de acordo com a Eq. (3.4), assim como os momentos da distribuição (t_m e s_0^2) para cada curva resposta, a partir das Eq. (3.5) e Eq. (3.6), utilizando-se um algoritmo programado em Matlab que utilizou as aproximações definidas na Tabela III.1.1 (Eq. (III.1) e Eq. (III.2)) do Anexo III.1 e que foi desenvolvido por Bandeiras (2009).

Estimaram-se o tempo médio de residência adimensional ($t_{(m,\theta)}$), que traduz a relação t_m/τ e a variância adimensional (s_0^2), que traduz a relação s^2/tm^2 , através das Eq. (3.7) e Eq. (3.8), respetivamente.

A massa total de traçador recolhida no efluente (M_s) em cada ensaio, foi calculada pela Eq. (3.9), bem como a percentagem de traçador recolhida (M_s/M_0).

Os resultados para os doze ensaios com solo das fases III e VII são apresentados na Tabela 5.33, enquanto as Figuras 5.115 a 5.120 apresentam a variação de Blue Dextran no tempo para os mesmos ensaios (as linhas verticais indicam o valores de τ e t_m).

Pela análise da Tabela 5.33 e das Figuras 5.115 a 5.120, verifica-se que, independentemente do tipo de ensaio realizado (III ou VII), da velocidade de escoamento utilizada ($U = 2,34$ cm/d ou $U = 6,11$ cm/d) e do troço da coluna (TE-P1, TE-P2 ou TE-BE), os tempos médios de residência (t_m) são sempre inferiores ao tempo de retenção hidráulico teórico (τ).

Para o troço (TE-P1), nos ensaios sem colonização e para as duas velocidades utilizadas, a frente de impulso esteve sempre mais adiantada, o que pode ser explicado pela presença de zonas de volume morto (*e.g.* devidas à existência de bolhas de ar), o que potenciou a ocorrência de curto-circuito hidráulico. Nos restantes troços (TE-P2 e TE-BE), a situação inverte-se, *i.e.*, nos ensaios após colonização e operação da coluna, e independentemente da velocidade utilizada, a frente de impulso esteve mais adiantada, o que pode ser explicado, neste caso, pela presença de biomassa, em que as zonas pouco irrigadas fecharam à passagem de água ou compostos,

tornam-se zonas de volume morto, gerando-se também o curto-circuito hidráulico (*i.e.*, a água ou compostos encontram caminhos preferenciais e muitas vezes mais curtos, para sair para o exterior). Um facto é que, a evolução de zonas de volume morto leva à diminuição da eficiência na remoção de poluentes, tal como observado por Bandeiras (2009) em leitos de macrófitas, visto que o volume útil disponível para transporte e reação é também menor.

Tabela 5.33: Parâmetros característicos das curvas DTR para o solo nas fases de ensaios III e VII

Ensaio	Distância ao topo de enchimento (cm)	Condições de operação da coluna com solo	Q (L/d)	U (cm/d)	Tempo de ensaio (d)	τ (d)	t_m (d)	$t_{(m,\theta)}$	$s\theta^2$	M_s/M_0
III.1.1	5	Sem colonização	0,36	2,34	1,01	0,82	0,11	0,132	1,061	0,29
III.1.2	15				2,96	2,47	0,83	0,336	0,258	0,28
III.1.3	25				2,25	4,12	1,51	0,367	1,136	0,45
III.1.4	5		0,94	6,11	1,06	0,32	0,12	0,375	0,596	0,37
III.1.5	15				1,62	0,95	0,67	0,705	0,088	0,18
III.1.6	25				2,54	1,58	1,01	0,644	0,194	0,40
VII.1.1	5	Após colonização e operação da coluna	0,36	2,34	1,46	0,82	0,28	0,342	0,977	0,25
VII.1.2	15				2,96	2,47	0,61	0,246	0,637	0,38
VII.1.3	25				5,54	4,12	0,79	0,193	0,684	0,46
VII.1.4	5		0,94	6,11	1,38	0,32	0,25	0,783	0,622	0,34
VII.1.5	15				1,38	0,95	0,28	0,301	0,436	0,26
VII.1.6	25				3,04	1,58	0,71	0,452	0,296	0,42

Nota: Tendo em atenção a porosidade do solo ($n = 0,385$), a área útil (A_u) na coluna é de $0,0059 \text{ m}^2$ e o volume útil (V_u) na coluna é de $1,48 \text{ L}$.

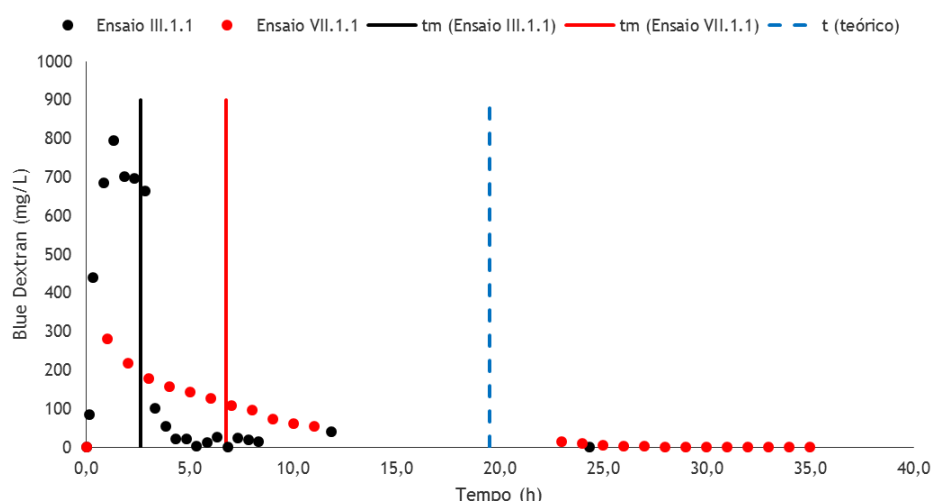


Figura 5.115: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.1 e VII.1.1)

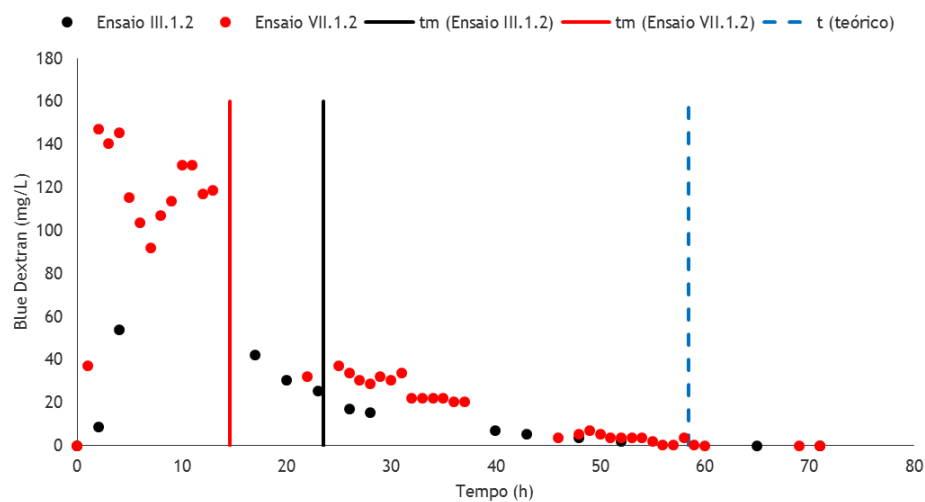


Figura 5.116: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.2 e VII.1.2)

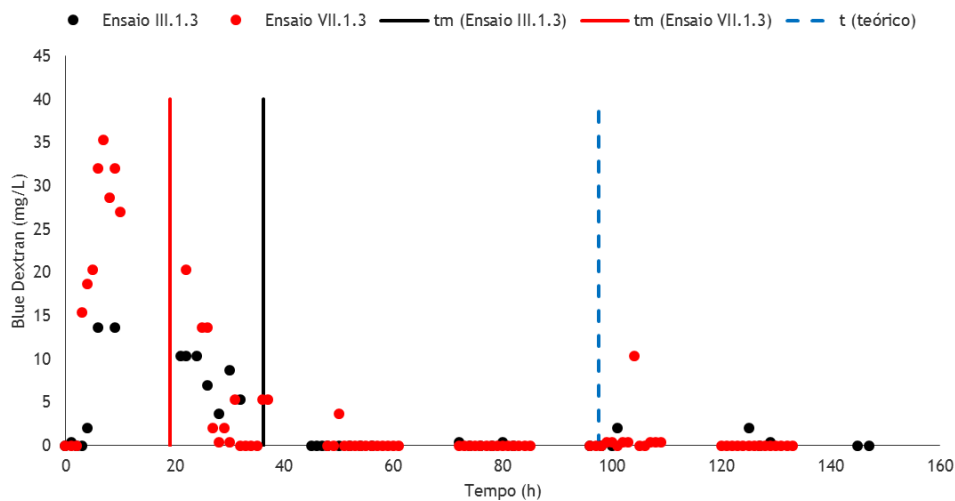


Figura 5.117: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.3 e VII.1.3)

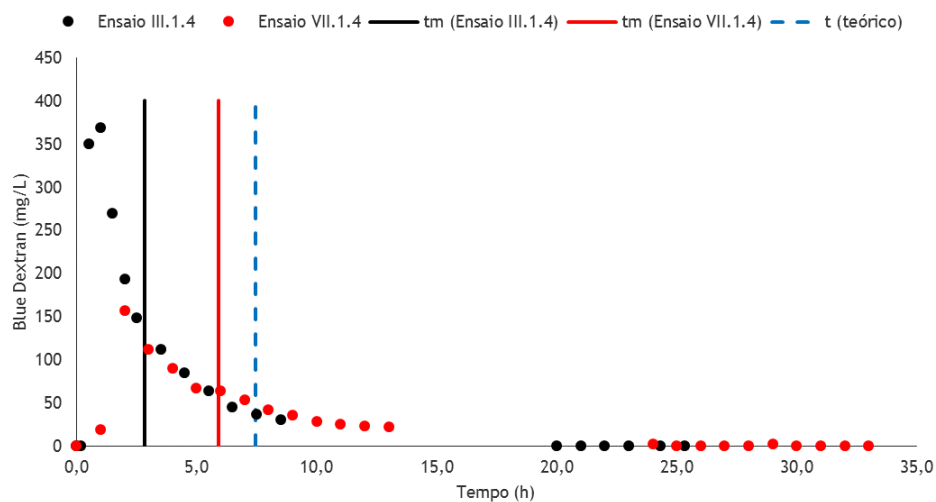


Figura 5.118: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.4 e VII.1.4)

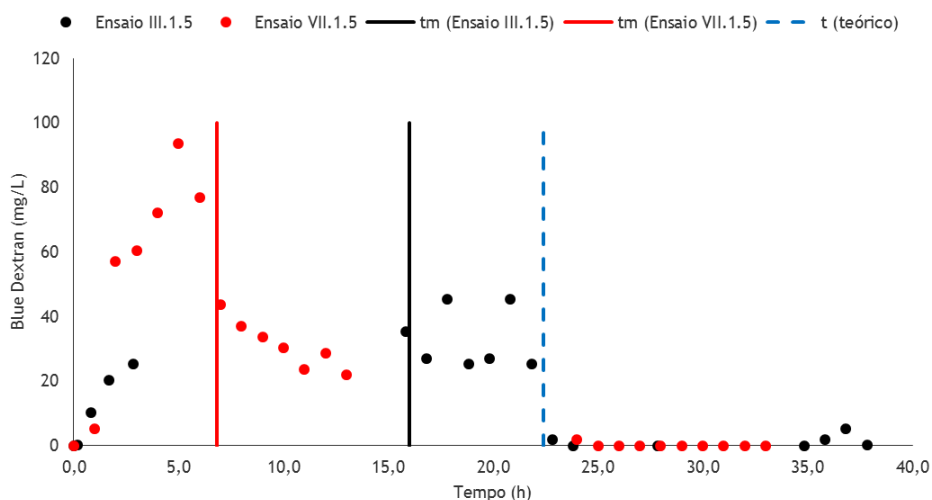


Figura 5.119: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.5 e VII.1.5)

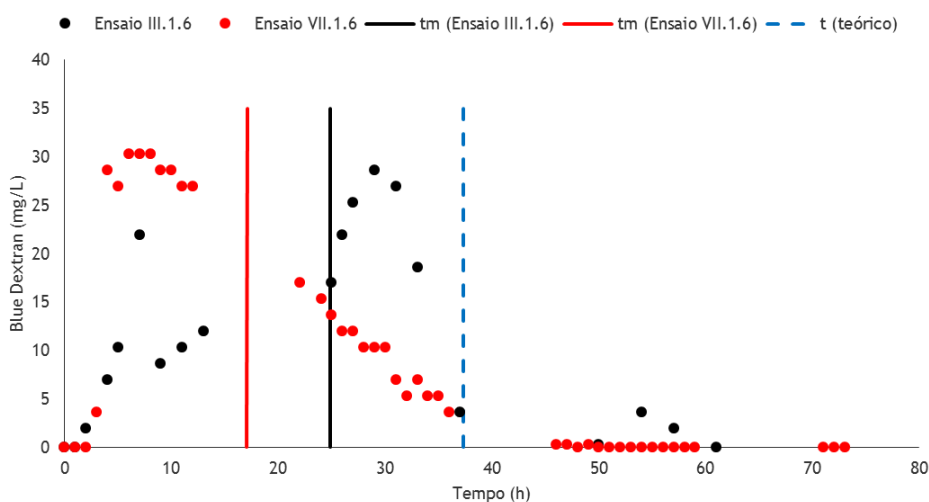


Figura 5.120: Variação de BD no tempo (Ensaio III.1.6 e VII.1.6)

A variância adimensional (s_0^2) da curva $E(\theta)$ indica que a dispersão de dados é maior com a velocidade mais baixa, independentemente do tipo de ensaio realizado (III ou VII). Esta dispersão de valores, no geral, aumenta nos ensaios após colonização e operação da coluna, com exceção do trecho (TE-P1) e (TE-BE), do ensaio sem colonização e velocidade mais baixa. Analisando a coluna em comprimento, a maior dispersão de dados acontece, em geral, nos primeiros 5 cm da coluna (TE-P1).

O tempo médio de residência adimensional ($t_{(m,\theta)}$) da curva $E(\theta)$ foi sempre inferior a 1, o que significa que o centro de massa do impulso se adiantou relativamente ao esperado, ou seja, a maior parte do traçador saiu da coluna mais depressa do que teoricamente era esperado. Estes resultados indicam uma forte presença de zonas de volume morto e de zonas pouco irrigadas,

sendo as primeiras mais significativas e potenciadoras de curto-circuito hidráulico, o que explica o adiantamento na saída da frente de traçador, de acordo com as conclusões de Santamaria *et al.* (1999) e Albuquerque (2003) os quais utilizaram colunas similares mas com enchimento à base de zeólitos e agregados de pozolana.

Nos ensaios realizados nos primeiros 5 cm da coluna (TE-P1) verifica-se que o ($t_{(m,\theta)}$) aumentou após colonização e operação da coluna, para as duas velocidades de escoamento utilizadas, o que pode ser explicado pela presença de aglomerados de biomassa nesse troço da coluna. Nos restantes troços da coluna, houve uma diminuição do ($t_{(m,\theta)}$).

A Figura 5.121 apresenta a variação de $t_{(m,\theta)}$ ao longo da coluna de solo para as fases de ensaios III e VII, ilustrando bem, a posição das curvas para os primeiros 5 cm e para os restantes comprimentos analisados. Estes resultados indicam uma maior retenção de traçador no troço inicial, provavelmente por se terem desenvolvido aglomerados de biomassa que constituíram zonas mal irrigadas e que provocaram a retenção de traçador por tempos mais prolongados, tendo adicionalmente criado recirculações internas, tal como foi também observado por Chazarec *et al.* (2003) e Albuquerque (2012).

As zonas pouco irrigadas que se terão formado no troço inicial da coluna podem ter atuado, como referem Jiménez *et al.* (1988), como zonas estagnadas, o que pode ter favorecido a criação de gradientes de concentração durante a passagem do impulso de traçador, com consequente transporte de moléculas para o seu interior (*i.e.*, transporte essencialmente por dispersão mecânica).

Quando a frente de traçador se afastou destes pontos, a concentração de traçador terá sido maior no interior das zonas pouco irrigadas do que no seu exterior, podendo ter provocado uma inversão do gradiente, com consequente difusão das moléculas de traçador para o espaço exterior. Estas frações de traçador apresentaram, consequentemente, tempos de permanência superiores aos das frações que acompanharam a frente de impulso, o que poderá ajudar a explicar a maior retenção de traçador nos Ensaios VII.1.1 e VII.1.4)

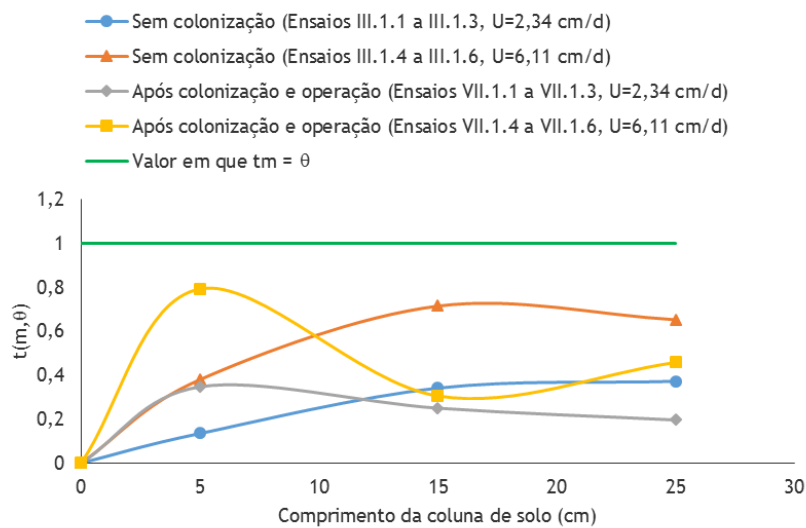


Figura 5.121: Variação de $t_{(m,\theta)}$ ao longo da coluna de solo para as fases de ensaios III e VII

Analisando os resultados em termos de velocidade de escoamento (*i.e.*, dentro de cada tipo de ensaios), verifica-se que a frente das curvas atinge mais cedo o exterior para a velocidade mais elevada (6,11 cm/d), o que pode ser explicado pelo maior curto-circuito hidráulico originado pela presença de zonas de volume morto. Chazarenc *et al.* (2003), Albuquerque e Bandejas (2007) e Araújo *et al.* (2008), utilizando outro tipo de instalações, observaram igualmente o adiantamento da frente de traçador em alguns ensaios, sendo esta antecipação justificada devido a excessivo curto-circuito hidráulico provocado pela presença significativa de zonas de volume morto.

A quantidade de traçador recuperada em todos os ensaios foi sempre inferior à introduzida, sendo característico de ensaios com recolha de resposta em pontos intermédios da coluna (recuperações mínimas da ordem de 10%) tal como referido por Silva (2013), mas foram suficientes para dar uma ideia das condições hidrodinâmicas do material de enchimento sem colonização e após colonização e operação da coluna. A maior recuperação de traçador verificou-se no troço TE-BE, uma vez que se trata do ponto de saída da coluna e era expectável recolher quase toda a massa de traçador injetada. A massa não recolhida ficou retida em zonas mal irrigadas e em recirculações internas, só sendo necessário recolher a totalidade do traçador com tempos de ensaio mais prolongados. Os valores obtidos são inferiores aos registados por Albuquerque e Bandejas (2007), mas estão dentro dos valores encontrados por Silva (2013).

5.5.2. Estimativa de parâmetros característicos de modelos que caracterizam as condições hidrodinâmicas nos ensaios com solo

As curvas-resposta $E(t)$ foram transformadas em curvas DTR adimensionais ($E(\theta)$), através da aplicação da Eq. (3.10), considerando $\theta_i = t_i/t_m$. A sua variação é similar à das curvas apresentadas nas Figuras 5.115 a 5.120.

Para avaliar a magnitude da dispersão e a extensão de zonas de volume morto, podem ser utilizados parâmetros caracterizadores da dispersão (e.g. número de dispersão e volume morto), que podem ser obtidos por ajustamento paramétrico de soluções analíticas dos modelos ADR (Eq. 3.11) e NTS (Eq. 3.15), desde que os ensaios tenham sido desenvolvidos para condições iniciais e de fronteira, semelhantes às das utilizadas no desenvolvimento das soluções analíticas.

Os ensaios foram realizados com injeção do traçador sobre um pequeno volume de água, para que este volume constituísse o impulso na coluna. Desta forma, tendo em atenção as indicações de Santamaria *et al.* (1999), assume-se que é mínima a perturbação das condições de escoamento na fronteira de montante (*i.e.* as características do escoamento fora, na fronteira e dentro do troço em estudo podem ser assumidas como tendo permanecido constantes). A resposta foi avaliada pela medição da absorvência em amostras discretas de 5 mL, que provocaram pouca perturbação nas condições de escoamento a jusante. Nestas condições, de acordo com van Genuchten e Alves (1982) e Santamaria *et al.* (1999), podem ser utilizadas soluções 1-D na forma adimensional dos modelos ADR e NTS.

5.5.2.1. Soluções analíticas para os modelos ADR, NTS e ajustamento paramétrico

Tal como Bandejas (2009), optou-se por aplicar uma solução analítica do modelo ADR apresentada por Santamaria *et al.* (1999), desenvolvida para condições de média-grande dispersão, porque os resultados anteriores indicavam este grau de dispersão.

A aplicação do modelo ADR a colunas com meio poroso exige a validade da Lei de Darcy e que o escoamento seja maioritariamente longitudinal (fluxo 1-D no plano xy) (Santamaria *et al.*, 1999). Para poder ser aplicada a Eq. (3.13) avaliou-se o modo de escoamento na coluna em função da velocidade utilizada através da determinação do número de Reynolds (R_e), utilizando a Eq. (3.1) (Lencastre, 1996; Quintela, 2000).

A partir dos valores de diâmetro de partícula (d_p) retirados da curva granulométrica do solo ($D_{10} = 0,014$ mm e $D_{60} = 0,93$ mm), considerando ν igual a 1×10^{-6} m²/s (valor para a água a 20 °C, de acordo com Quintela (2000)) e U a variar entre 2,34 e 6,11 cm/d, aplicou-se a Eq. (3.1), tendo resultado valores de R_e muito inferiores à unidade (ver Tabela 5.34). Assim, o escoamento

na coluna, para qualquer uma das velocidades utilizadas, foi *laminar* e a solução representada pela Eq. (3.13) pode ser aplicada aos resultados dos ensaios de traçagem.

Tabela 5.34: Valores de R_e para as condições dos ensaios com solo das fases III e VII

Material de enchimento da coluna	U (m/s)	ν (m ² /s)	d_p (m)		R_e	
			D ₁₀	D ₆₀	d ₁₀	d ₆₀
Solo	2,71x10 ⁻⁷	1,00x10 ⁻⁶	1,40x10 ⁻⁵	9,30x10 ⁻⁴	3,79x10 ⁻⁶	2,52x10 ⁻⁴
	7,07x10 ⁻⁷	1,00x10 ⁻⁶	1,40x10 ⁻⁵	9,30x10 ⁻⁴	9,89x10 ⁻⁶	6,57x10 ⁻⁴

Para o modelo NTS, selecionou-se uma solução que permite calcular N e o volume morto (V_m) apresentada em Santamaria *et al.* (1999) e Dabaliz (2002), definida na Eq. (3.17).

Para o cálculo das variáveis N_d , N e V_m realizou-se um ajustamento paramétrico das Eq. (3.13) e Eq. (3.17), através da aplicação do método de Newton-Raphson, aos resultados adimensionalizados dos doze ensaios (i.e., utilizando os valores de $E(\theta)$ e θ). Utilizou-se uma folha de cálculo em Excel, tendo as variáveis sido estimadas com base na minimização de um erro de ajustamento entre as curvas experimentais e as simuladas para cada equação. Utilizou-se para o efeito o método dos mínimos quadrados e a ferramenta Solver para otimização do ajustamento.

Para melhor comparar o ajustamento realizado com as diferentes soluções, adotou-se o erro médio quadrático (EMQ), calculado por aproximação à Eq. (3.18).

Na Tabela 5.35 apresentam-se os resultados do ajustamento paramétrico para os doze ensaios e para as duas das soluções adotadas, enquanto as Figuras 5.122 a 5.127 apresentam as curvas DTR experimentais, na forma adimensional (i.e. na forma de θ vs. $E(\theta)$), bem como as calculadas por aplicação das soluções analíticas dos modelos ADR e NTS-VM.

Tabela 5.35: Resultados dos ajustamentos paramétricos às curvas DTR com solo para as fases de ensaios III e VII

Ensaio	Distância ao topo de enchimento (cm)	Condições de operação da coluna com solo	Q (L/d)	U (cm/d)	Modelo ADR		Modelo NTS-VM		
					N _d	EMQ	N	V _m (%)	EMQ
III.1.1	5	Sem colonização	0,36	2,34	0,30	0,629	3	25,0	0,243
III.1.2	15				0,81	0,619	3	30,0	0,275
III.1.3	25				0,81	0,771	4	50,0	0,305
III.1.4	5	Após colonização e operação da coluna	0,94	6,11	0,73	0,614	2	26,0	0,301
III.1.5	15				0,10	0,567	3	12,0	0,473
III.1.6	25				0,08	0,491	5	1,0	0,465
VII.1.1	5	Após colonização e operação da coluna	0,36	2,34	0,59	0,611	1	22,0	0,111
VII.1.2	15				0,50	0,580	2	14,0	0,258
VII.1.3	25				0,60	0,694	3	27,0	0,283
VII.1.4	5	Após colonização e operação da coluna	0,94	6,11	0,38	0,517	2	11,0	0,328
VII.1.5	15				0,22	0,394	3	4,0	0,201
VII.1.6	25				0,34	0,526	3	10,9	0,244

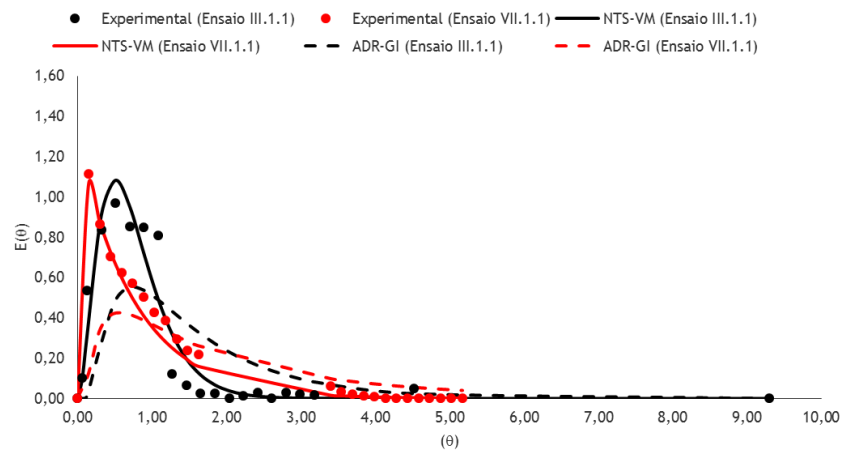


Figura 5.122: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.1 e VII.1.1)

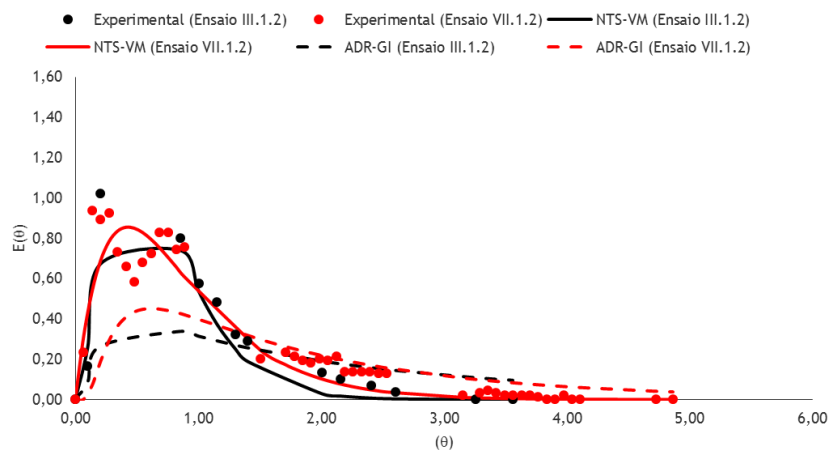


Figura 5.123: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.2 e VII.1.2)

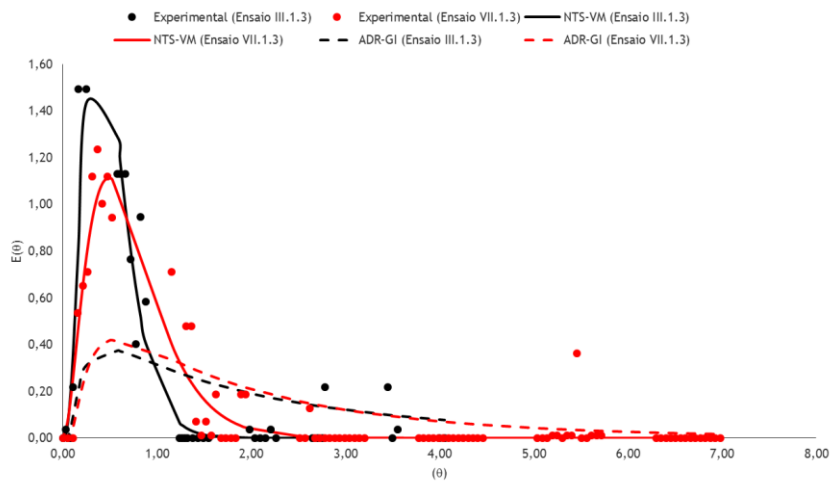


Figura 5.124: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.3 e VII.1.3)

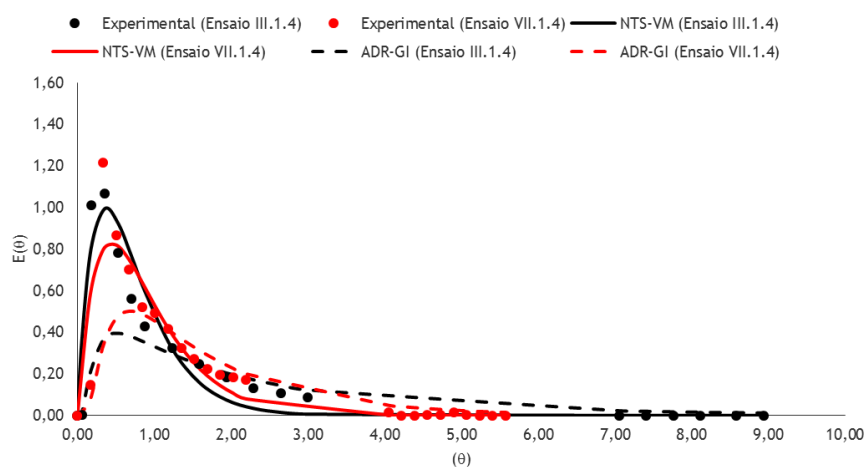


Figura 5.125: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.4 e VII.1.4)

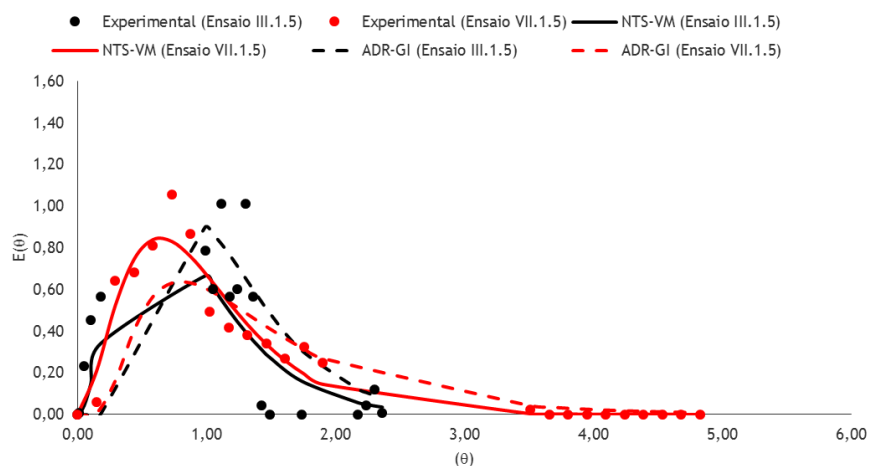


Figura 5.126: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.5 e VII.1.5)

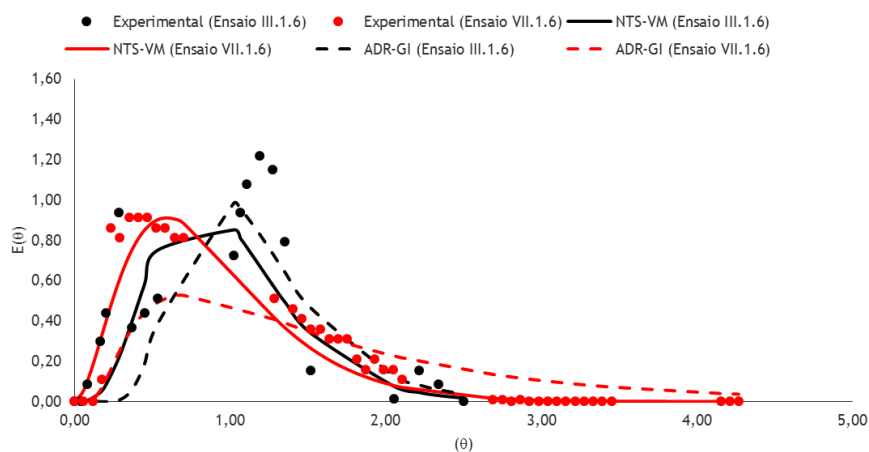


Figura 5.127: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.1.6 e VII.1.6)

Os resultados do ajustamento paramétrico permitem verificar que a solução analítica do modelo NTS-VM é a que melhor se ajusta aos resultados dos doze ensaios com solo (os valores do erro de ajustamento (EMQ) são sempre mais baixos para esta solução).

Para melhor se perceber a variação das características hidrodinâmicas ao longo da coluna de solo, apresenta-se nas Figuras 5.128 e 5.129 a variação no espaço, dos valores das variáveis características (N e V_m) do modelo que melhor se ajusta (NTS).

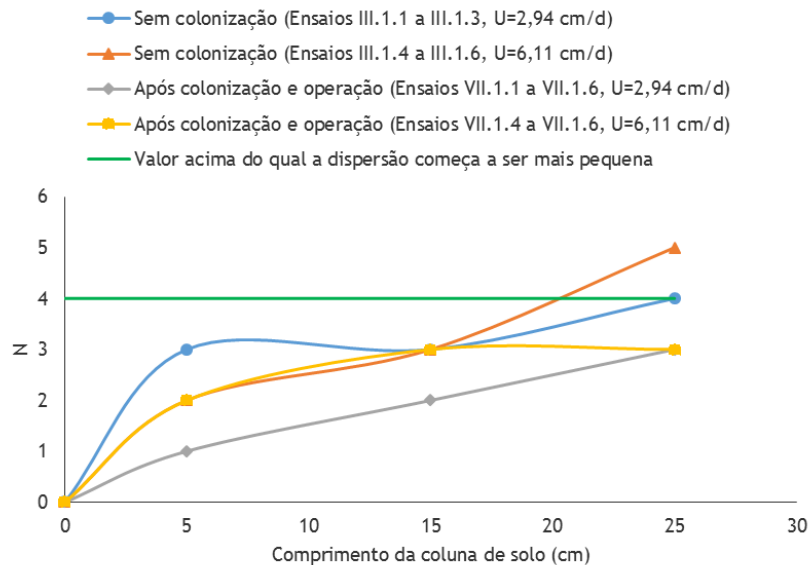


Figura 5.128: Variação de N ao longo da coluna de solo para as Fases de ensaios III e VII

Observa-se que os valores de N são ligeiramente mais elevados nos ensaios realizados sem colonização, o que indica que nos ensaios após colonização e operação da coluna houve maior perturbação do escoamento e maior dispersão longitudinal. Esta circunstância é explicada por ter ocorrido retenção de material sólido durante o processo de colonização e operação da coluna de solo, que acabou por colmatar parcialmente os vazios utilizados para o escoamento. Os resultados comprovam a existência de maior dispersão próximo da alimentação da coluna. No troço (TE-P1) e para a velocidade mais baixa, passa-se de $N = 3$ (no ensaio sem colonização) para $N = 1$ (no ensaio após colonização e operação), isto é, de uma dispersão forte para muito forte (existe, neste caso, uma forte perturbação do escoamento).

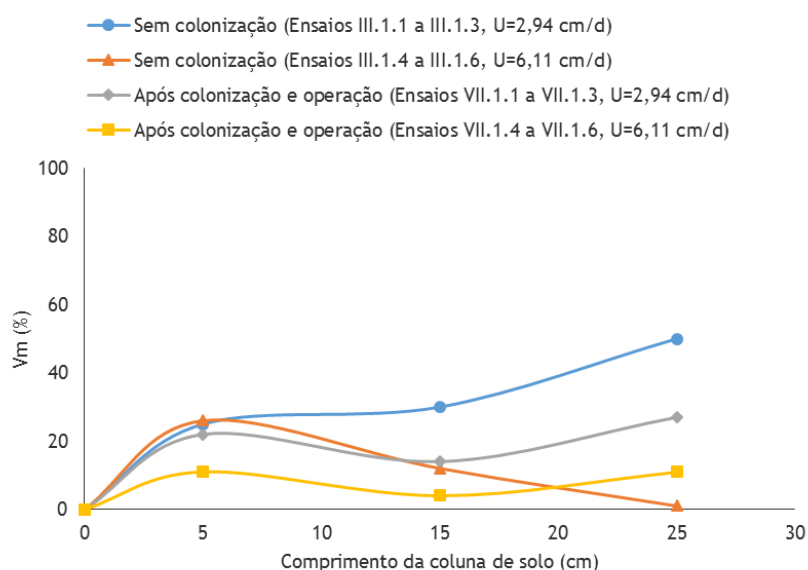


Figura 5.129: Variação de V_m ao longo da coluna de solo para as Fases de ensaios III e VII

Os valores determinados para o V_m indicam a existência de volume morto em toda a coluna, sendo superiores nos ensaios sem colonização, com exceção do troço (TE-BE) para a velocidade mais elevada.

5.5.3. Análise comparativa de resultados das curvas DTR nos ensaios com solo, fino do solo e areia

Para melhor se perceber a influência do fino do solo na variação das características hidrodinâmicas do solo, apresenta-se uma análise comparativa com os resultados do solo (analisados no *Ponto 5.5.1.*). Inclui-se ainda a análise de resultados obtidos com o meio de enchimento de controlo (areia).

Os resultados para o fino do solo e areia são apresentados nas Tabelas 5.36 e 5.37, respetivamente. Os resultados globais (concentração de Blue Dextran no tempo) para os ensaios realizados com o fino do solo e areia, são apresentados nas Tabelas III.4.1 a III.4.3 do Anexo III.4 e III.5.1 a III.5.4 do Anexo III.5, respetivamente. As Figuras III.6.1 a III.6.3 do Anexo III.6 e III.7.1 a III.7.6 do Anexo III.7 referentes ao fino do solo e areia, respetivamente, apresentam a variação de Blue Dextran no tempo para os mesmos ensaios.

Tabela 5.36: Parâmetros característicos das curvas DTR para o fino do solo nas fases de ensaios III e VII

Ensaio	Distância ao topo de enchimento (cm)	Condições de operação da coluna com o fino do solo	Q (L/d)	U (cm/d)	Tempo de ensaio (d)	τ (d)	t_m (d)	$t_{(m,\theta)}$	s_0^2	M_s/M_0
III.2.1	5	Sem colonização	0,36	2,34	1,96	1,03	0,84	0,822	0,185	0,31
III.2.2	15				2,96	3,08	1,65	0,534	0,101	0,57
III.2.3	25				6,13	5,13	2,48	0,484	0,556	0,31
III.2.4	5		0,94	6,11	1,06	0,39	0,55	1,410	0,341	0,56
III.2.5	15				1,16	1,18	0,79	0,670	0,031	0,75
III.2.6	25				2,54	1,97	1,87	0,950	0,027	0,27
VII.2.1	5	Após colonização e operação da coluna	0,36	2,34	0,00	1,03	a)	a)	a)	a)
VII.2.2	15				2,83	3,08	1,33	0,431	0,166	0,50
VII.2.3	25				4,25	5,13	2,82	0,550	0,025	0,32
VII.2.4	5		0,94	6,11	0,00	0,39	a)	a)	a)	a)
VII.2.5	15				0,00	1,18	a)	a)	a)	a)
VII.2.6	25				3,25	1,97	1,41	0,717	0,110	0,36

^{a)} Sem resultados, uma vez que não foi possível recolher amostra suficiente para realização do ensaio

Nota: Tendo em atenção a porosidade do fino do solo ($n = 0,48$), a área útil (A_u) na coluna é de $0,0074 \text{ m}^2$ e o volume útil (V_u) na coluna é de $1,85 \text{ L}$.

Tabela 5.37: Parâmetros característicos das curvas DTR para a areia nas fases de ensaios III e VII

Ensaio	Distância ao topo de enchimento (cm)	Condições de operação da coluna com areia	Q (L/d)	U (cm/d)	Tempo de ensaio (d)	τ (d)	t_m (d)	$t_{(m,\theta)}$	$s\theta^2$	M_s/M_0
III.3.1	5	Sem colonização	0,36	2,34	1,01	0,88	0,15	0,173	0,826	0,11
III.3.2	15				2,96	2,63	1,12	0,427	0,196	0,83
III.3.3	25				3,54	4,38	2,54	0,579	0,039	0,24
III.3.4	5		0,94	6,11	1,06	0,34	0,12	0,363	2,668	0,43
III.3.5	15				1,62	1,01	0,57	0,561	0,155	0,43
III.3.6	25				2,54	1,68	1,33	0,793	0,073	0,45
VII.3.1	5	Após colonização e operação da coluna	0,36	2,34	1,46	0,88	0,44	0,499	0,814	0,56
VII.3.2	15				2,96	2,63	1,01	0,383	0,233	0,32
VII.3.3	25				5,54	4,38	1,45	0,332	0,106	0,58
VII.3.4	5		0,94	6,11	1,38	0,34	0,17	0,494	0,502	0,34
VII.3.5	15				1,38	1,01	0,64	0,631	0,172	0,58
VII.3.6	25				3,04	1,68	1,20	0,713	0,102	0,55

Nota: Tendo em atenção a porosidade da AR ($n = 0,41$), a área útil (A_u) na coluna é de $0,0063 \text{ m}^2$ e o volume útil (V_u) na coluna é de $1,58 \text{ L}$.

Na coluna do fino do solo, verifica-se um comportamento semelhante ao do solo, em que no geral, os valores de t_m são inferiores a τ , com exceção do troço (TE-P2), sem colonização e com velocidade mais baixa, apresentando neste caso um valor superior, explicado pela presença de zonas pouco irrigadas, gerando recirculações internas. Comparando o ensaio nos troços (TE-P2) para a velocidade mais baixa e (TE-BE) para a velocidade mais elevada, com os mesmos troços do solo, verifica-se uma situação semelhante, em que a frente de impulso do ensaio após colonização e operação esteve mais adiantada. Comparando o troço (TE-BE) para a velocidade mais baixa, com o mesmo troço do solo, verificou-se o inverso, ou seja, neste caso, a frente de impulso do ensaio após colonização está mais adiantada. Na coluna do fino do solo, estas situações podem ter ocorrido pelo facto de ter não ter sido possível recolher amostras com os mesmos intervalos de tempo das outras colunas.

Relativamente à coluna de areia, verifica-se, tal como para o solo, que t_m é sempre inferior a τ . Tem um comportamento semelhante ao do solo, com exceção do troço (TE-P2), para a velocidade mais elevada, em que neste caso, a frente de impulso esteve mais adiantada no ensaio sem colonização.

Para a coluna de areia, em geral, a dispersão de valores, para a velocidade mais baixa é maior, com exceção do troço (TE-P1) e (TE-BE) do ensaio sem colonização e velocidade mais baixa, quando comparado com a velocidade mais elevada. No geral houve um ligeiro aumento da dispersão de dados nos ensaios após colonização e operação da coluna, com exceção do troço (TE-P1) dos ensaios sem colonização para as duas velocidades, quando comparado com os ensaios após colonização e operação da coluna nesse troço. Analisando a coluna em comprimento, a maior dispersão de dados também ocorre, no geral, nos primeiros 5 cm (TE-P1). No global, a maior dispersão de dados ocorre na coluna de solo quando comparados com o fino do solo e areia.

Relativamente à areia, tal como para o solo, o $t_{(m,0)}$ foi sempre inferior a 1, bem como para o fino do solo, com exceção do troço (TE-P1), sem colonização e velocidade mais elevada, apresentando um valor superior a 1 (neste caso, o centro de massa do impulso está atrasado relativamente ao esperado, e consequentemente, indica a retenção de traçador na coluna).

Para a coluna de areia as maiores recuperações de traçador acontecem no troço (TE-P2) para os ensaios sem colonização e velocidade mais baixa e para os ensaios após colonização e operação com velocidade mais elevada e também no troço (TE-BE) para os ensaios sem colonização e velocidade mais elevada e para os ensaios com colonização e velocidade mais baixa. No global, a quantidade de traçador recuperada nos ensaios com areia e fino do solo, tal como para o solo, foram sempre inferiores à introduzida.

5.5.4. Análise comparativa de resultados dos parâmetros característicos de modelos nos ensaios com solo, fino do solo e areia

Similarmente ao realizado com solo no *Ponto 5.5.2.*, estimaram-se os valores dos parâmetros característicos das soluções analíticas dos modelos ADR e NTS com fino do solo e areia, após ter sido confirmada a existência de regime laminar nas duas colunas (Tabela 5.38). Os resultados são apresentados nas Tabela 5.39 e 5.40.

Tabela 5.38: Valores de R_e para as condições dos ensaios com o fino do solo e areia das fases III e VII

Material de enchimento da coluna	U (m/s)	v (m ² /s)	d _p (m)		R _e	
			D ₁₀	D ₆₀	d ₁₀	d ₆₀
Fino do solo	2,71x10 ⁻⁷	1,00x10 ⁻⁶	5,00x10 ⁻⁶	3,10x10 ⁻⁵	1,35x10 ⁻⁶	8,39x10 ⁻⁶
	7,07x10 ⁻⁷	1,00x10 ⁻⁶	5,00x10 ⁻⁶	3,10x10 ⁻⁵	3,53x10 ⁻⁶	2,19x10 ⁻⁵
Areia	2,71x10 ⁻⁷	1,00x10 ⁻⁶	6,00x10 ⁻⁴	1,50x10 ⁻³	1,62x10 ⁻⁴	4,06x10 ⁻⁴
	7,07x10 ⁻⁷	1,00x10 ⁻⁶	6,00x10 ⁻⁴	1,50x10 ⁻³	4,24x10 ⁻⁴	1,06x10 ⁻³

Tabela 5.39: Resultados dos ajustamentos paramétricos às curvas DTR com o fino do solo para as fases de ensaios III e VII

Ensaio	Distância ao topo de enchimento (cm)	Condições de operação da coluna com o fino do solo	Q (L/d)	U (cm/d)	Modelo ADR		Modelo NTS-VM		
					N _d	EMQ	N	V _m (%)	EMQ
III.2.1	5	Sem colonização	0,36	2,34	0,30	0,545	3	7,0	0,369
III.2.2	15				0,11	0,684	7	8,0	0,644
III.2.3	25				0,97	0,814	2	0,1	0,984
III.2.4	5		0,94	6,11	0,95	0,775	2	22,0	0,574
III.2.5	15				0,09	0,764	6	1,0	0,791
III.2.6	25				0,01	0,656	35	7,0	0,421
VII.2.1	5	Após colonização e operação da coluna	0,36	2,34	a)	a)	a)	a)	a)
VII.2.2	15				0,07	0,413	6	1,0	0,377
VII.2.3	25				0,02	0,286	41	2,0	0,140
VII.2.4	5		0,94	6,11	a)	a)	a)	a)	a)
VII.2.5	15				a)	a)	a)	a)	a)
VII.2.6	25				0,04	0,307	6	1,0	0,370

a) Sem resultados, uma vez que não foi possível recolher amostra suficiente para realização do ensaio

Tabela 5.40: Resultados dos ajustamentos paramétricos às curvas DTR com a areia para as fases de ensaios III e VII

Ensaio	Distância ao topo de enchimento (cm)	Condições de operação da coluna com areia	Q (L/d)	U (cm/d)	Modelo ADR		Modelo NTS-VM		
					N _d	EMQ	N	V _m (%)	EMQ
III.3.1	5	Sem colonização	0,36	2,34	0,10	0,002	1	3,0	0,243
III.3.2	15				0,12	0,167	4	1,0	0,087
III.3.3	25				0,02	0,103	20	1,0	0,151
III.3.4	5		0,94	6,11	0,99	0,869	1	58,0	0,057
III.3.5	15				0,98	0,874	2	30,0	0,584
III.3.6	25				0,01	0,293	14	1,0	0,498
VII.3.1	5	Após colonização e operação da coluna	0,36	2,34	0,98	0,810	1	50,0	0,376
VII.3.2	15				0,30	0,493	4	12,0	0,002
VII.3.3	25				0,06	0,205	5	30,0	0,004
VII.3.4	5		0,94	6,11	0,42	0,473	2	11,0	0,159
VII.3.5	15				0,05	0,563	6	10,0	0,506
VII.3.6	25				0,06	0,204	8	3,0	0,117

Os resultados do ajustamento paramétrico permitem verificar que a solução analítica do modelo NTS-VM é a que melhor se ajusta aos resultados dos ensaios com o fino do solo e areia (os valores do erro de ajustamento (EMQ) são, no geral, mais baixos para esta solução), tal como acontece com o solo.

As Figuras 5.130 a 5.132 e 5.133 a 5.138, referentes ao fino do solo e areia, respetivamente, apresentam as curvas DTR experimentais, na forma adimensional (*i.e.* na forma de θ vs. $E(\theta)$), bem como as calculadas por aplicação das soluções analíticas dos modelos ADR e NTS-VM.

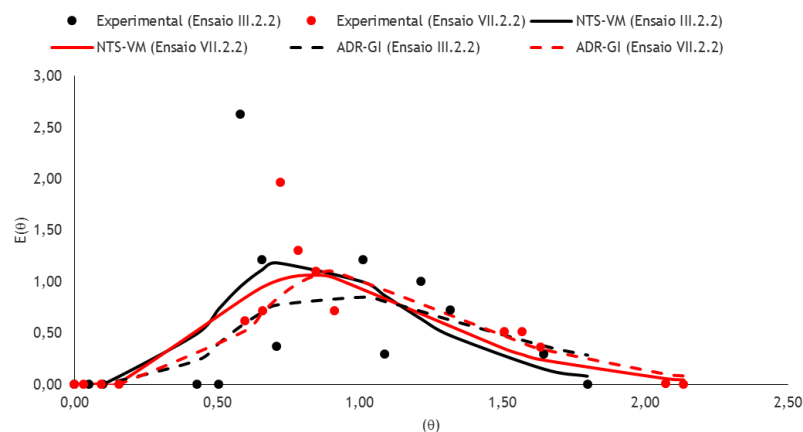


Figura 5.130: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaaios III.2.2 e VII.2.2)

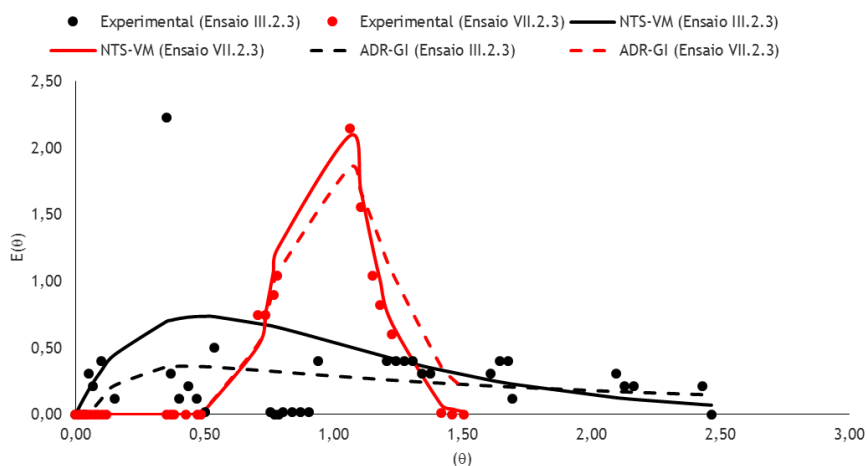


Figura 5.131: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaaios III.2.3 e VII.2.3)

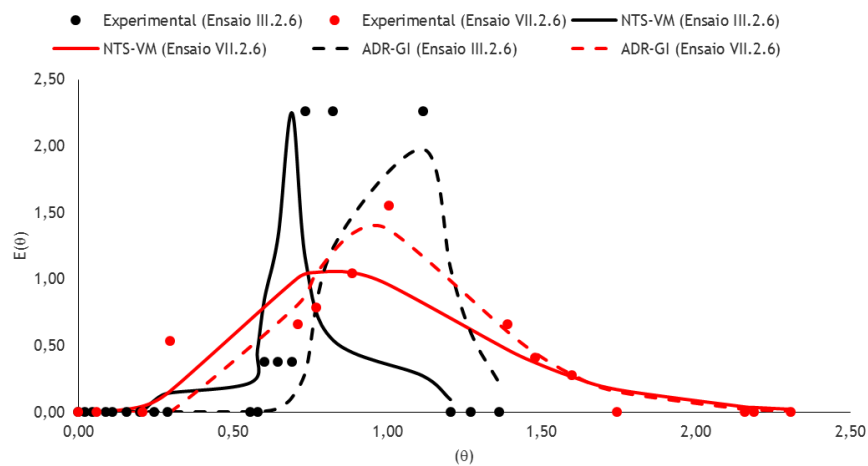


Figura 5.132: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.2.6 e VII.2.6)

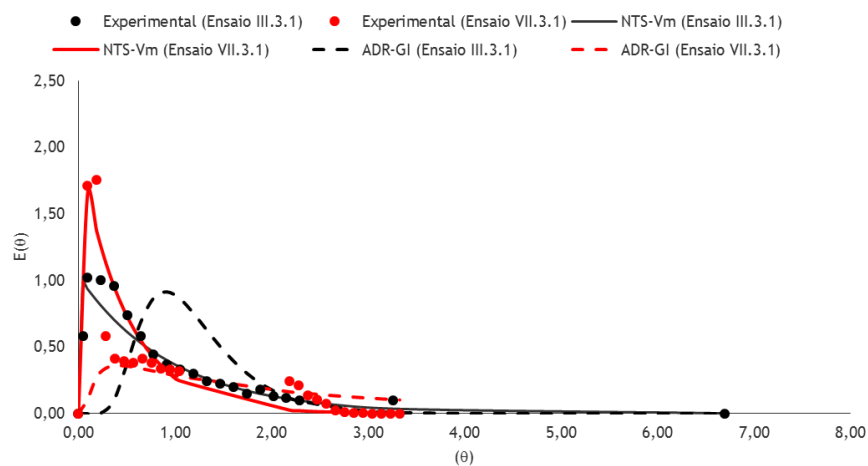


Figura 5.133: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.1 e VII.3.1)

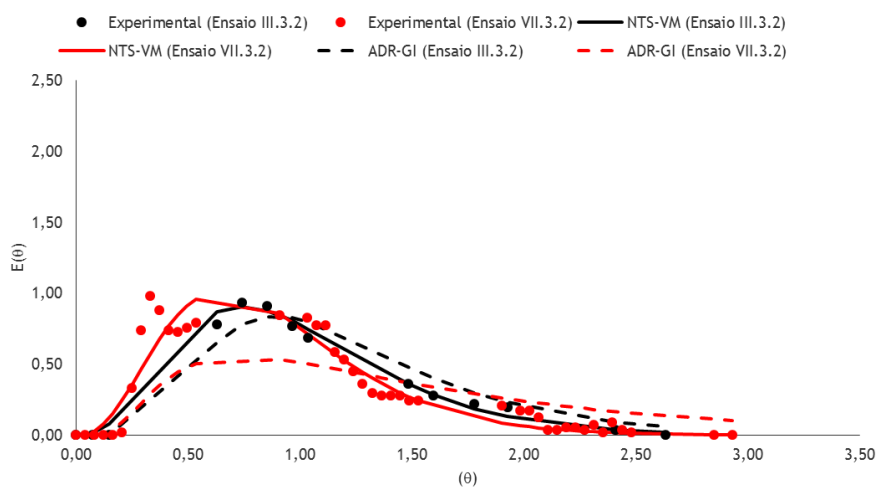


Figura 5.134: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.2 e VII.3.2)

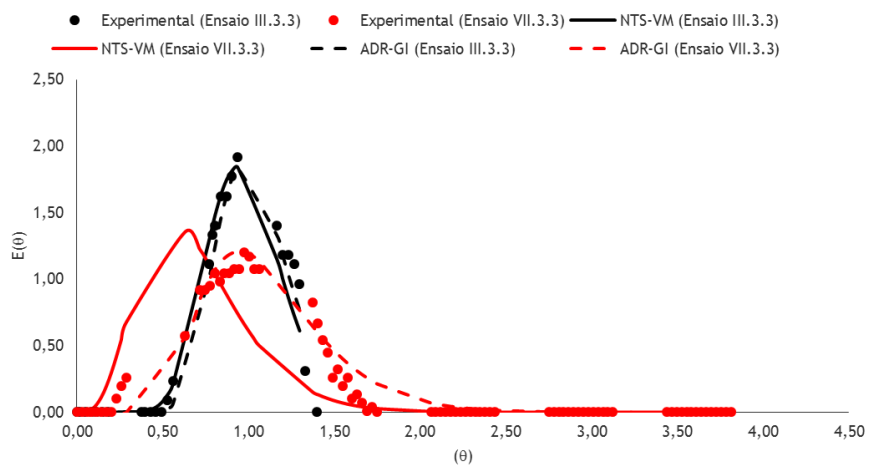


Figura 5.135: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.3 e VII.3.3)

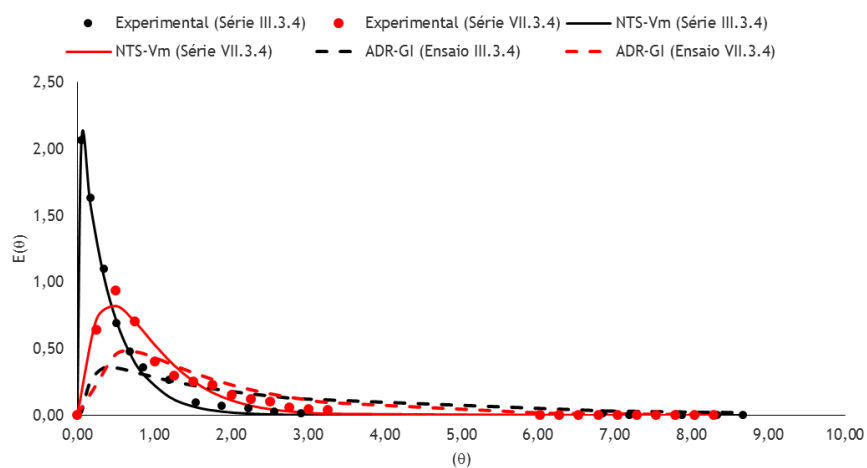


Figura 5.136: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.4 e VII.3.4)

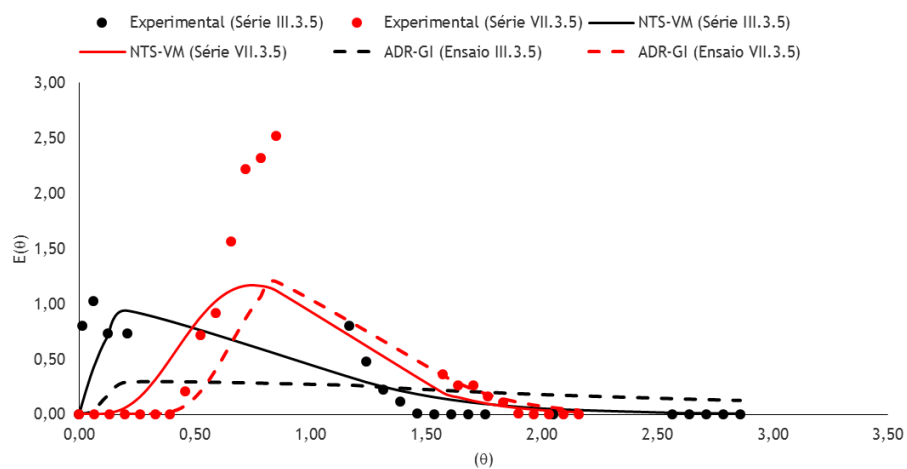


Figura 5.137: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.5 e VII.3.5)

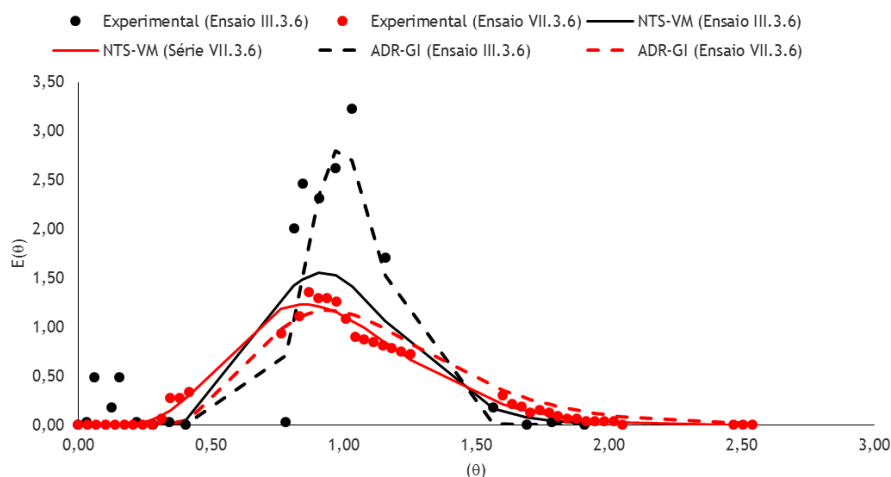


Figura 5.138: Curvas DTR experimentais e calculadas (Ensaio III.3.6 e VII.3.6)

Para a areia, os valores de N são ligeiramente mais elevados nos ensaios realizados sem colonização, o que indica que houve maior perturbação do escoamento e maior dispersão longitudinal nos ensaios após colonização e operação da coluna, tal como acontece na coluna de solo. Esta circunstância é explicada por ter ocorrido retenção de material sólido durante o processo de colonização e operação da coluna de solo, que acabou por colmatar parcialmente os vazios utilizados para o escoamento. Os resultados comprovam a existência de maior dispersão próximo da alimentação da coluna, verificando valores de $N = 1$ e 2 .

Os valores determinados para o V_m indicam a existência de maior percentagem de volume morto no troço inicial (TE-P1) da coluna de areia, diminuindo, no geral, com o comprimento da coluna. O mesmo se verifica para a coluna do fino do solo (para os ensaios sem colonização).

De referir que a utilização de colunas laboratoriais com solo, fino do solo e areia para o estudo do transporte hidrodinâmico de poluentes, permite verificar que os locais utilizados para infiltração de ART no solo (*e.g.* bacias de infiltração), ao fim de algum tempo, deixam de remover adequadamente os poluentes, permitindo a sua percolação rápida através do curto-circuito hidráulico. Tal situação poderá causar impactos ambientais significativos nas zonas de recarga artificial de aquíferos, caso a zona vadosa não seja suficientemente profunda e o solo não tenha uma boa capacidade reativa. Assim, para os tipos de materiais de enchimento estudados, recomenda-se que os primeiros 10 a 20 cm dos locais de infiltração sejam substituídos com uma periodicidade inferior a 8 meses, visto que os ensaios de traçagem realizados após operação e colonização das colunas, em descontínuo, tiveram esse intervalo de tempo.

5.6. Fases experimentais V, IX, VI e X: Ensaios de biodegradação em coluna

Os resultados dos ensaios obtidos nas Fases experimentais V, IX, VI e X são apresentados no Anexo IV. Em todas as séries de ensaios foram realizadas medições no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE). Na apresentação e discussão dos resultados dos ensaios de biodegradação serão utilizados os termos matéria orgânica (determinada como CQO), amônio ou azoto amoniacal (referente a N-NH_4), nitrato ou azoto nítrico (referente a N-NO_3) e fosfato (referente a P-PO_4), que surgem também amplamente referenciados na bibliografia consultada (Tchobanoglous *et al.*, 2003; Albuquerque, 2003; Wanner *et al.*, 2006; Asano *et al.*, 2007), tal como na Fase experimental II.

5.6.1. Fase experimental V: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético

5.6.1.1. Ensaios com solo

Os resultados globais para os ensaios realizados com solo (Série V.1) são apresentados nas Tabelas IV.1.1 a IV.1.5 do Anexo IV. A variação de CQO, N-NH_4 , N-NO_3 e P-PO_4 , em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados na Tabela 5.41, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.139 a 5.143 é apresentada a variação dos referidos parâmetros ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

Tabela 5.41: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental V, Série V.1

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,67 - 7,32	6,68 - 7,20	5,26 - 6,71	4,90 - 6,78
Temp. (°C)	21,96 ± 0,37	22,58 ± 0,39	22,64 ± 0,41	21,8 ± 0,23
CQO (mg/L)	154,70 ± 11,57	55,56 ± 14,10	39,96 ± 12,23	36,01 ± 10,84
N-NH_4 (mg/L)	33,73 ± 2,31	16,35 ± 4,72	13,97 ± 2,66	2,20 ± 1,13
N-NO_3 (mg/L)	9,95 ± 0,59	1,81 ± 0,68	1,70 ± 0,71	1,61 ± 0,82
P-PO_4 (mg/L)	10,28 ± 0,22	7,70 ± 1,45	2,13 ± 0,68	0,33 ± 0,29

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH_4); 9 (N-NO_3); 8 (P-PO_4); ²⁾ 10 (CQO); 7 (N-NH_4); 9 (N-NO_3); 8 (P-PO_4)

³⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH_4); 6 (N-NO_3); 8 (P-PO_4); ⁴⁾ 9 (CQO); 8 (N-NH_4); 6 (N-NO_3); 8 (P-PO_4)

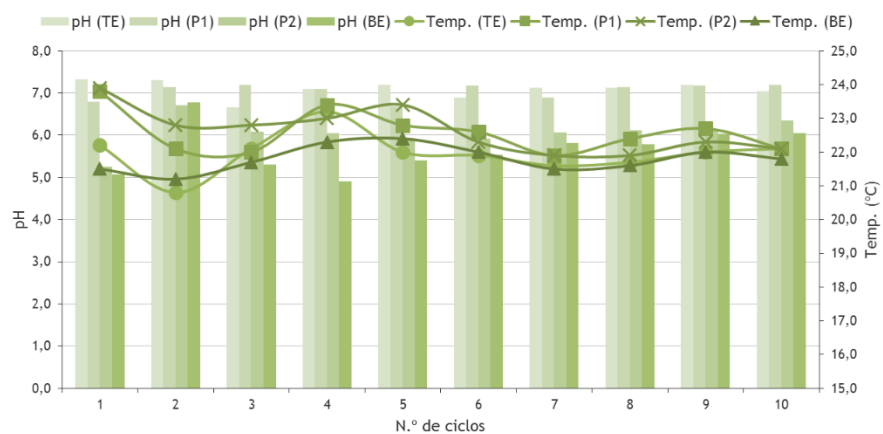


Figura 5.139: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série V.1)

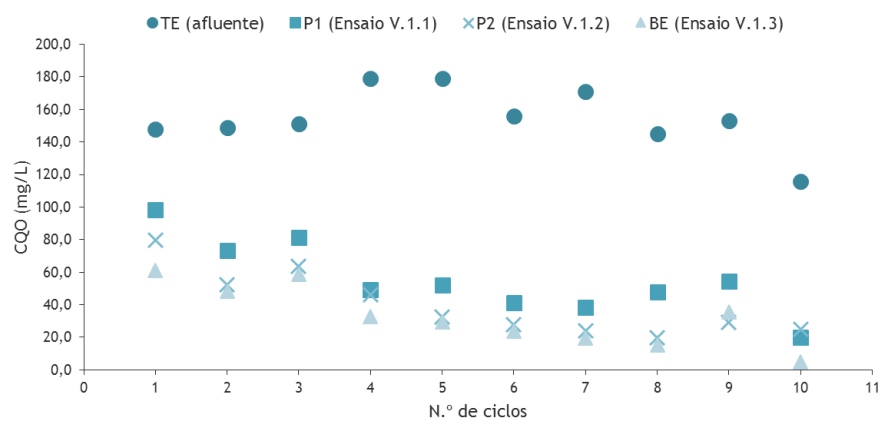


Figura 5.140: Variação de CQO ao longo dos ensaios com solo (Ensaio V.1.1 a V.1.3)

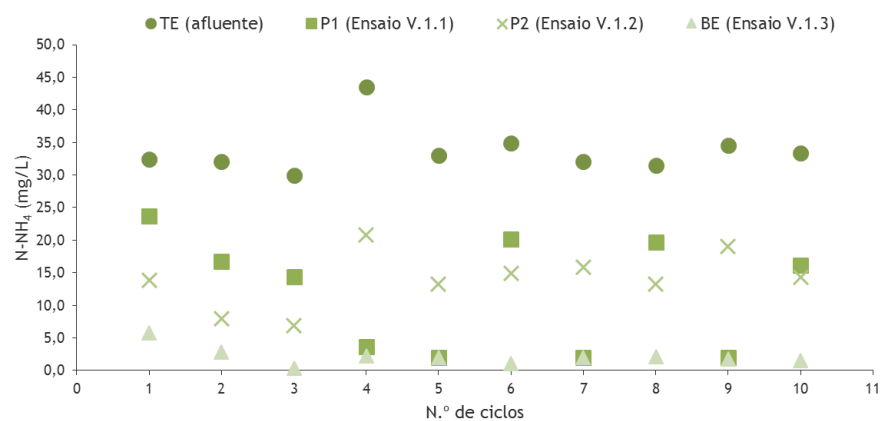


Figura 5.141: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio V.1.1 a V.1.3)

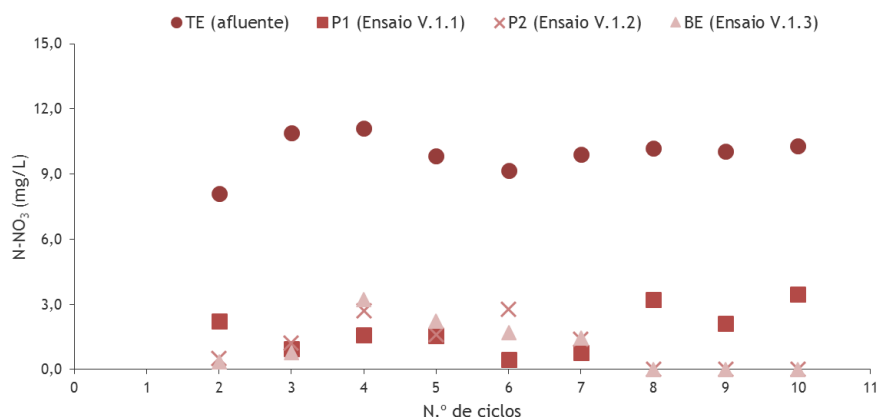


Figura 5.142: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio V.1.1 a V.1.3)

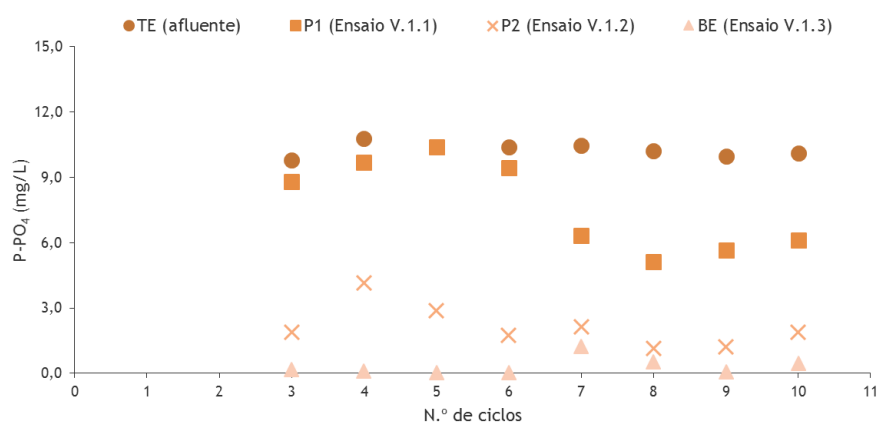


Figura 5.143: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio V.1.1 a V.1.3)

Da análise da Tabela 5.41 e Figura 5.139, verificou-se, na generalidade, uma descida do pH do TE (6,67 - 7,32), para P1 (6,68- 7,20), P2 (5,26 - 6,71) e BE (4,90 - 6,78). Tal descida de pH não foi tão significativa na toma P1, havendo ciclos de subida de pH. A temperatura média, nos vários pontos de amostragem, isto é, TE (21,96°C), P1 (22,58°C), P2 (22,64°C) e BE (21,8°C) manteve-se praticamente constante ao longo de todos os ciclos.

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica (Figura 5.140) ocorreu ao longo de todo o ensaio, tendo assumido maior significado a partir do 4º ciclo, porque o biofilme já estava estável e bem desenvolvido para poder remover o acetato de forma contínua, tal como também foi observado por Silva (2013), utilizando agregados artificiais. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 99,14 mg CQO/L, 114,74 mg CQO/L e 122,99 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 29,38 mg, 102,00 mg e 182,23 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 63,96%, 73,91% e 76,94%, em

média, respetivamente. De referir um aumento da ER a partir do 4º ciclo, atingindo o valor de 89,52% (8º ciclo, TE-BE). No último ciclo (em BE), a concentração de CQO esteve abaixo do limite de deteção ($< 5,00$ mg CQO/L). A remoção carbonácea terá ocorrido, quer na presença de oxigénio (mais próximo da superfície da coluna), por mecanismos de remoção aeróbia como a respiração aeróbia e a nitrificação, quer na ausência de oxigénio, por mecanismos de remoção anaeróbicos, como a respiração anaeróbia, a desnitrificação e processos fermentativos.

A remoção de amónio (Figura 5.141) ocorreu ao longo de todo o ensaio, e relativamente à remoção em concentração (ΔC) de $N-NH_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 17,60 mg $N-NH_4$ /L, 19,76 mg $N-NH_4$ /L e 31,83 mg $N-NH_4$ /L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 5,22 mg, 17,56 mg e 47,16 mg, em média, respetivamente e ER de 49,94%, 59,04% e 93,48%, em média, respetivamente. Atingiu uma ER de 98,91% no 3º ciclo (TE-BE), o que significa que a nitrificação (oxidação de amónio a nitrato na presença de oxigénio) esteve presente. A oxidação de amónio terá ocorrido mais próximo da superfície, onde o oxigénio se consegue dissolver na massa hídrica por difusão, tal como admitido por Tchobanoglous *et al.* (2003). De referir que nos 5º e 7º ciclos (em P1 e BE) e no 9º ciclo (em BE), a concentração de $N-NH_4$ esteve abaixo do limite de deteção ($< 2,00$ mg $N-NH_4$ /L).

No que refere ao nitrato²⁴ (Figura 5.142), a sua remoção foi muito significativa, uma vez que, além da concentração que foi introduzida no afluente, houve produção de nitrato devido à nitrificação, que terá sido próxima do valor que entrou. Em relação à remoção em concentração (ΔC) de $N-NO_3$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 8,14 mg $N-NO_3$ /L, 8,14 mg $N-NO_3$ /L e 8,23 mg $N-NO_3$ /L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 2,41 mg, 7,23 mg e 12,19 mg, em média, respetivamente e ER de 81,67%, 82,91% e 84,10 %, em média, respetivamente. De referir que nos três últimos ciclos (em P2 e BE) a concentração de $N-NO_3$, esteve abaixo do limite de deteção ($< 0,01$ mg $N-NO_3$ /L). A diminuição de pH indica que houve mais consumo de alcalinidade, o que é característico do mecanismo de nitrificação (oxidação de amónio a nitrato, na presença de oxigénio), do que produção, que é característico do mecanismo de desnitrificação (redução de nitrato a azoto gasoso, na ausência de oxigénio), tal como referido por Grady *et al.* (1999). A variação de pH observada (de cerca de 7 para próximo de 5) é também favorável à presença de mecanismos de remoção não convencionais, como mencionado por Paredes *et al.* (2007).

²⁴ Para o nitrato, não se apresentam os resultados do 1º ciclo, uma vez que o valor medido no afluente (cerca de 130 mg/L) está muito acima do teoricamente previsto (10 mg/L), provavelmente devido a erro de medição.

Em relação ao fosfato²⁵ (Figura 5.143), a sua remoção também foi significativa e no refere à remoção em concentração (ΔC) de $P-PO_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 2,58 mg $P-PO_4$ /L, 8,15 mg $P-PO_4$ /L e 9,94 mg $P-PO_4$ /L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,87 mg, 7,24 mg e 14,73 mg, em média, respetivamente e ER de 25,23%, 79,45% e 96,79%, em média, respetivamente. De referir que no 6º ciclo atingiu uma ER de 99,86% (TE-BE). No entanto, contrariamente ao que terá ocorrido com a matéria orgânica, amónio e nitrato, a remoção biológica de fosfato no solo é baixa (Asano *et al.*, 2007) e, normalmente, ocorre por biosorção (*i.e.* fica adsorvido nos polímeros que constituem o biofilme) e por complexação e precipitação a pH baixo (normalmente complexa com o alumínio e o ferro, precipitando na forma de fosfatos), tal como referido por Costa (2011) e Ruan e Gilke (1995).

5.6.1.2. Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia

Para melhor se perceber a influência do fino do solo, na remoção biológica de poluentes, apresenta-se uma análise comparativa com os resultados do solo (analisado no *Ponto 5.6.1.1*). Inclui-se ainda a análise de resultados obtidos com areia.

Os resultados globais para os ensaios realizados com o fino do solo (Série V.2) e areia (Série V.3) são apresentados nas Tabelas IV.1.6 a IV.1.10 e IV.1.11 a IV.1.15 do Anexo IV, respetivamente. A variação de CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados nas Tabelas 5.42 e 5.43, respetivamente, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.144 e 5.145 apresenta-se a variação de pH e temperatura para o fino do solo e areia, respetivamente, apresentando as Figuras 5.146 a 5.149 e 5.150 a 5.153, referentes ao fino do solo e areia, respetivamente, a variação de CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$ ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

²⁵ Para o fosfato, não se apresentam os resultados do 1º e 2º ciclos, uma vez que o valor medido na afluente (cerca de 30 mg/L) está acima do teoricamente previsto (10 mg/L), provavelmente devido a erro de medição.

Tabela 5.42: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental V, Série V.2

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,67 - 7,32	4,85 - 6,91	5,91 - 6,71	6,32 - 7,12
Temp. (°C)	21,96 ± 0,37	22,71 ± 0,53	22,33 ± 0,26	22,35 ± 0,51
CQO (mg/L)	154,70 ± 11,57	87,77 ± 30,01	49,26 ± 7,42	29,11 ± 6,66
N-NH ₄ (mg/L)	33,73 ± 2,31	4,01 ± 2,84	1,78 ± 0,76	1,15 ± 0,78
N-NO ₃ (mg/L)	9,95 ± 0,59	0,46 ± 0,24	0,34 ± 0,08	0,31 ± 0,08
P-PO ₄ (mg/L)	10,28 ± 0,22	0,43 ± 0,19	0,29 ± 0,23	0,13 ± 0,10

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 9 (N-NO₃); 8 (P-PO₄); ²⁾ 10 (CQO); 9 (N-NH₄); 9 (N-NO₃); 8 (P-PO₄)

³⁾ 9 (CQO); 9 (N-NH₄); 6 (N-NO₃); 6 (P-PO₄); ⁴⁾ 10 (CQO); 8 (N-NH₄); 6 (N-NO₃); 4 (P-PO₄)

Tabela 5.43: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental V, Série V.3

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,67 - 7,32	6,94 - 7,59	6,85 - 7,48	6,67 - 7,28
Temp. (°C)	21,96 ± 0,37	21,99 ± 0,36	22,22 ± 0,34	21,90 ± 0,15
CQO (mg/L)	154,70 ± 11,57	76,74 ± 30,46	71,72 ± 25,37	51,12 ± 32,11
N-NH ₄ (mg/L)	33,73 ± 2,31	25,22 ± 3,90	22,44 ± 4,99	16,95 ± 3,09
N-NO ₃ (mg/L)	9,95 ± 0,59	5,16 ± 2,62	5,21 ± 2,30	6,50 ± 1,59
P-PO ₄ (mg/L)	10,28 ± 0,22	10,19 ± 0,34	10,12 ± 0,34	9,83 ± 0,37

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 9 (N-NO₃); 8 (P-PO₄); ²⁾ 10 (CQO); 7 (N-NH₄); 9 (N-NO₃); 8 (P-PO₄)

³⁾ 10 (CQO); 9 (N-NH₄); 9 (N-NO₃); 8 (P-PO₄); ⁴⁾ 10 (CQO); 9 (N-NH₄); 9 (N-NO₃); 8 (P-PO₄)

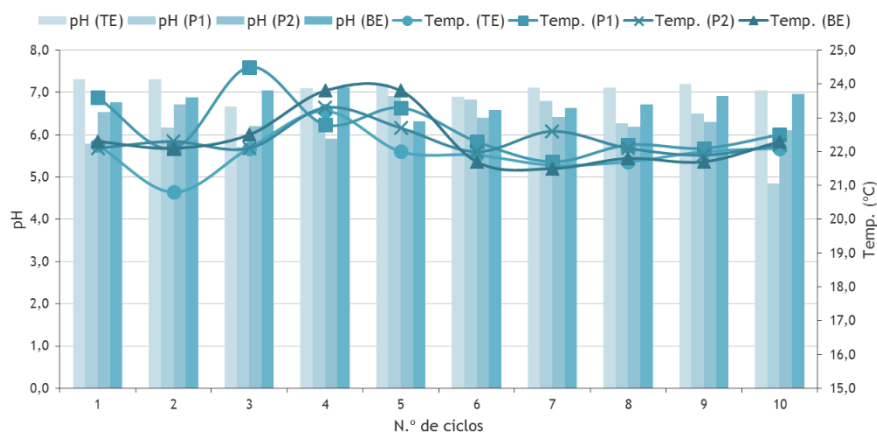


Figura 5.144: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com o fino do solo (Série V.2)

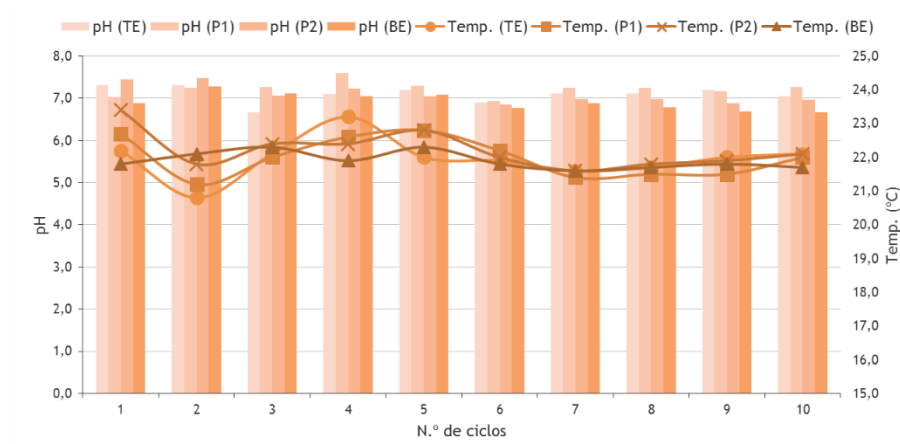


Figura 5.145: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série V.3)

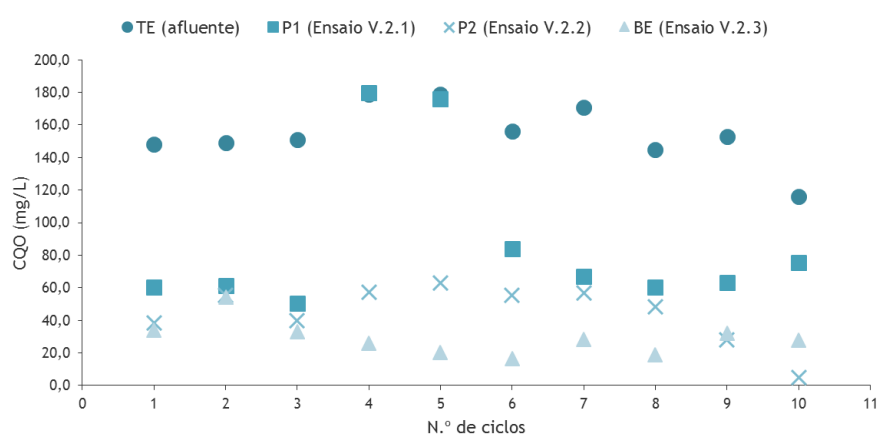


Figura 5.146: Variação de CQO ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio V.2.1 a V.2.3)

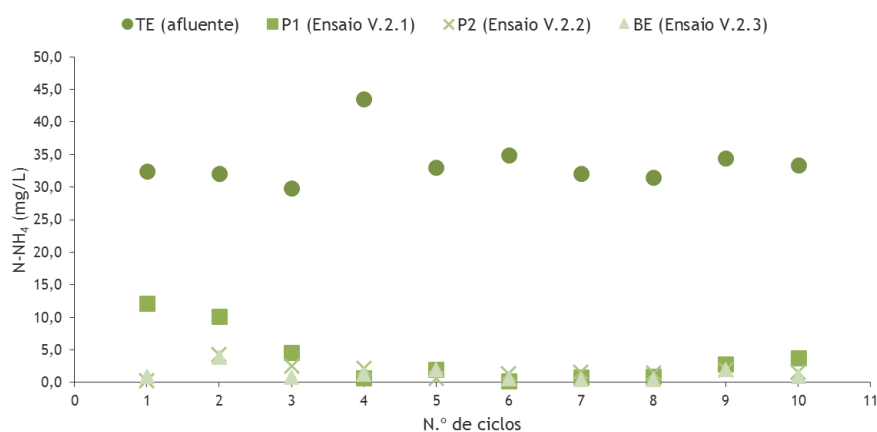


Figura 5.147: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio V.2.1 a V.2.3)

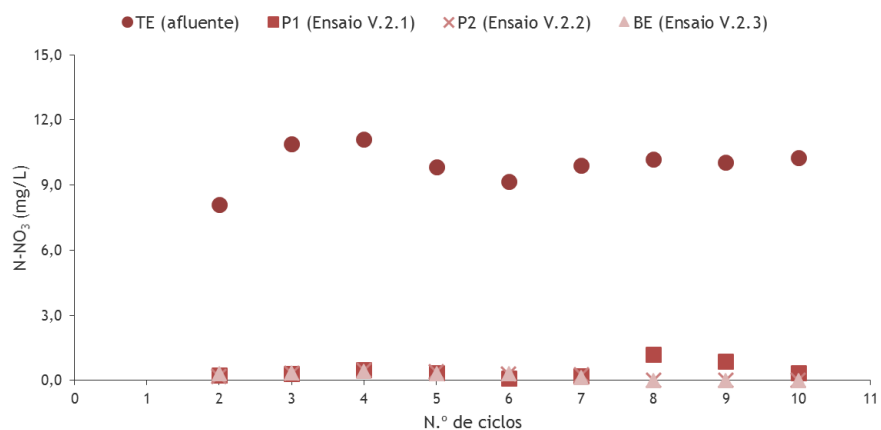


Figura 5.148: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio V.2.1 a V.2.3)

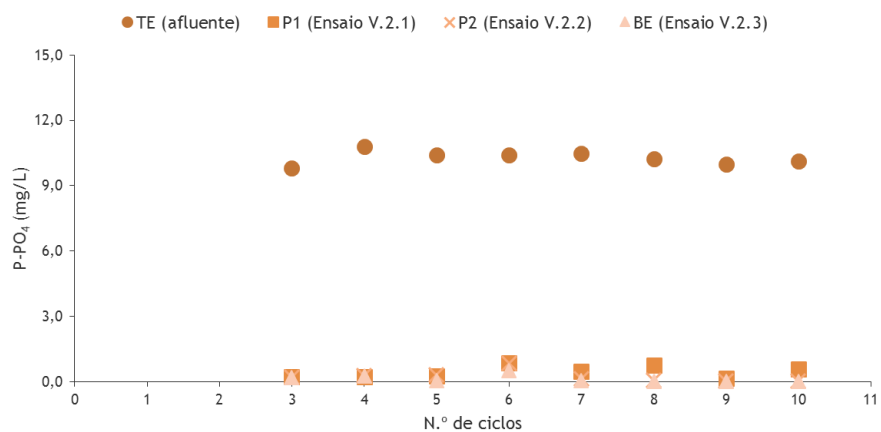


Figura 5.149: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio V.2.1 a V.2.3)

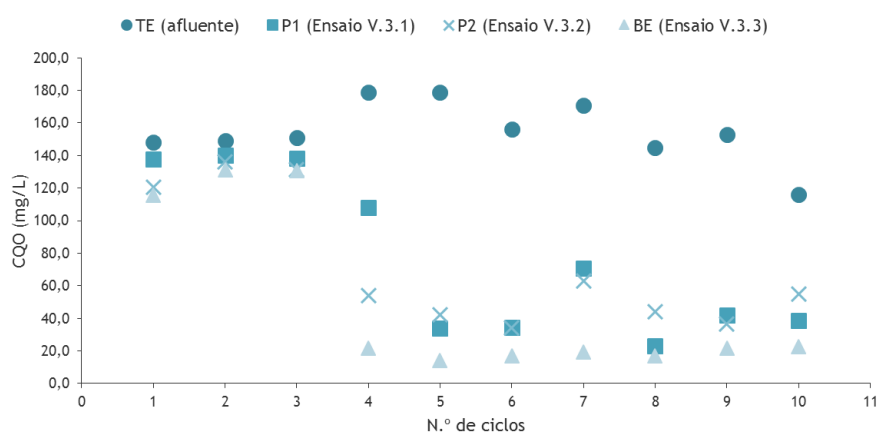


Figura 5.150: Variação de CQO ao longo dos ensaios com areia (Ensaio V.3.1 a V.3.3)

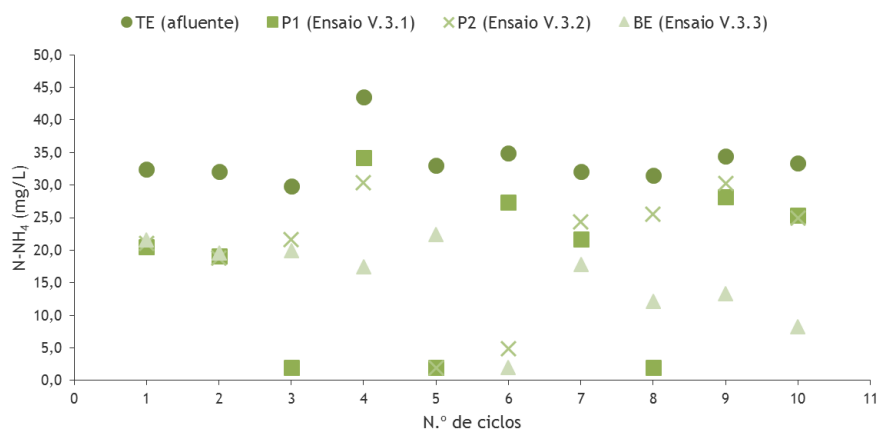


Figura 5.151: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio V.3.1 a V.3.3)

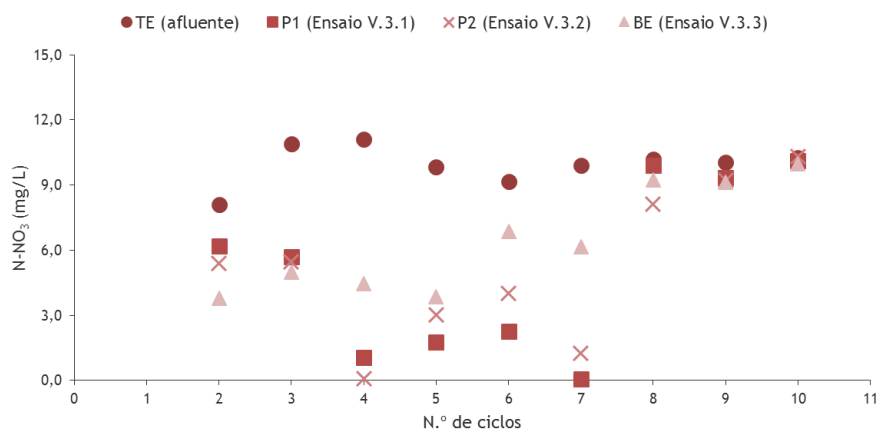


Figura 5.152: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio V.3.1 a V.3.3)

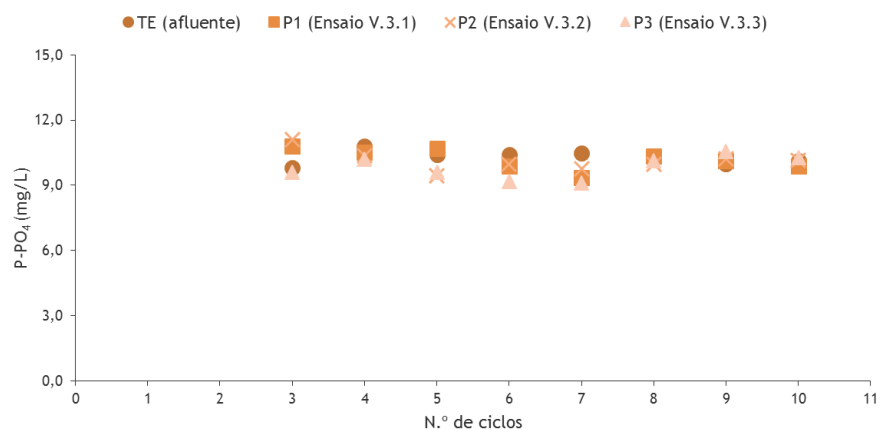


Figura 5.153: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio V.3.1 a V.3.3)

Da análise da Tabela 5.42 e Figura 5.144, para o fino do solo, na generalidade verificou-se, tal como no solo, uma descida do pH do TE (6,67 - 7,32) para o P1 (4,85 - 6,91), P2 (5,91 - 6,71) e BE (6,32 - 7,12). A temperatura média, nos vários pontos de amostragem, TE (21,96°C), P1 (22,71°C), P2 (22,33°C) e BE (22,35°C) também se manteve praticamente constante ao longo de todos os ciclos. Analisando a Tabela 5.43 e Figura 5.145, referentes à areia, verifica-se no geral uma subida do pH do TE (6,67 - 7,32) para o P1 (6,94 - 7,59) e P2 (6,85 - 7,48), descendo em BE (6,67 - 7,28), mantendo-se a temperatura média constante ao longo dos ciclos, ou seja, TE (21,96°C), P1 (21,99°C), P2 (22,22°C) e BE (21,90°C), tal como verificado para os outros dois materiais de enchimento.

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica (Figura 5.146) no fino do solo, ocorreu ao longo de todo o ensaio, tendo assumido maior significado a partir do 4º ciclo, como também se verificou no solo. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 74,48 mg CQO/L, 109,74 mg CQO/L e 125,59 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 27,52 mg, 121,64 mg e 232,00 mg, em média, respetivamente e ER de 49,52%, 69,15% e 80,78%, em média, respetivamente. De referir um aumento da ER a partir do 4º ciclo (TE-BE), decrescendo nos dois últimos ciclos. A remoção carbonácea terá ocorrido pelos mesmos mecanismos mencionados para o solo. No último ciclo (em P2), a concentração de CQO esteve abaixo do limite de deteção ($< 5,00$ mg CQO/L).

No que refere à areia, os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica foi mais baixa (Figura 5.150), tendo assumido também, maior significado, a partir do 4º ciclo, tal como se verificou nos outros dois materiais de enchimento. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 77,96 mg CQO/L, 82,98 mg CQO/L e 103,58 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 24,60 mg, 78,56 mg e 163,44 mg, em média, respetivamente e ER de 50,16%, 52,59% e 65,95%, em média, respetivamente. De referir um aumento significativo da ER a partir do 4º ciclo, atingindo um valor de 92,12% no 5º ciclo (TE-BE). Tal como nos outros dois materiais de enchimento, a remoção carbonácea na areia terá ocorrido, pelos mesmos mecanismos.

A remoção de amónio no fino do solo (Figura 5.147) ocorreu ao longo de todo o ensaio, e relativamente à remoção em concentração (ΔC) de $N-NH_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 29,80 mg $N-NH_4$ /L, 31,86 mg $N-NH_4$ /L e 32,57 mg $N-NH_4$ /L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 11,01 mg, 35,32 mg e 60,17 mg, em média, respetivamente e ER de 87,59%, 94,64% e 96,55%, em média, respetivamente. Atingiu uma ER de 98,66% no 7º ciclo (TE-BE). A remoção de amónio terá ocorrido pelos mesmos mecanismos mencionado no solo. No 5º ciclo (em P1 e BE) e 9º ciclo (em P2 e BE), a concentração de $N-NH_4$ esteve abaixo do limite de deteção ($< 2,0$ mg $N-NH_4$ /L).

Em relação à areia, a remoção de amónio (Figura 5.151) não ocorreu de forma tão significativa quando comparada com os outros dois materiais de enchimento. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de $N-NH_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 9,48 mg $N-NH_4/L$, 11,37 mg $N-NH_4/L$ e 16,65 mg $N-NH_4/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 2,99 mg, 10,77 mg e 26,27 mg, em média, respetivamente e ER de 27,81%, 33,41% e 48,90%, em média, respetivamente. Atingiu uma ER de 94,27% no 6º ciclo (TE-BE), tendo decrescido até ao último ciclo. Tal como nos outros dois materiais de enchimento, os mecanismos de remoção de amónio na areia foram semelhantes. No 3º ciclo (em P1), no 5º ciclo (em P1 e P2), no 6º ciclo (em BE) e no 8º ciclo (em P1), a concentração de $N-NH_4$ esteve abaixo do limite de deteção ($< 2,0$ mg $N-NH_4/L$).

No que refere ao nitrato²⁶ (Figura 5.148), a sua remoção no fino do solo, foi muito significativa, tal como aconteceu no solo. Em relação à remoção em concentração (ΔC) de $N-NO_3$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 9,49 mg $N-NO_3/L$, 9,50 mg $N-NO_3/L$ e 9,52 mg $N-NO_3/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 3,50 mg, 10,53 mg e 17,59 mg, em média, respetivamente e ER de 95,41%, 96,63% e 96,81%, em média, respetivamente. A remoção de nitrato no fino do solo, terá ocorrido por mecanismos semelhantes aos do solo. A variação de pH observada (de cerca de 7 para próximo de 6) é também favorável à presença de mecanismos de remoção não convencionais, como mencionado por Paredes *et al.* (2007).

A remoção de nitrato²⁷ na areia (Figura 5.152) não foi tão significativa como nos outros dois materiais de enchimento. Em relação à remoção em concentração (ΔC) de $N-NO_3$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,79 mg $N-NO_3/L$, 5,34 mg $N-NO_3/L$ e 3,45 mg $N-NO_3/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,51 mg, 5,05 mg e 5,44 mg, em média, respetivamente e ER de 47,73%, 53,00% e 34,68 %, em média, respetivamente. A partir do 1º ciclo e até ao 5º ciclo, houve um aumento da remoção de nitrato, tendo uma descida bastante acentuada nos três últimos ciclos (apenas uma ER de 3,02% no 10º ciclo, TE-BE). Verificou-se que no troço (TE-BE), a ER de nitrato foi inferior à verificada nos troços (TE-P1) e (TE-P2), o que mostra uma tendência contrária ao que se passou nos outros dois materiais de enchimento.

Em relação ao fosfato²⁸ (Figura 5.149), a sua remoção no fino do solo também foi muito significativa e no refere à remoção em concentração (ΔC) de $P-PO_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 9,84 mg $P-PO_4/L$, 10,06 mg $P-PO_4/L$ e 10,24

²⁶ Relativamente ao fino do solo, não se apresentam os resultados do 1º ciclo para o nitrato, pela mesma razão mencionada para o solo.

²⁷ Em relação à areia, não se apresentam os resultados do 1º e 2º ciclos para o nitrato, pela mesma razão mencionada para os outros dois materiais de enchimento.

²⁸ No fino do solo, não se apresentam os resultados do 1º ciclo para o nitrato, pela mesma razão mencionada para o solo.

mg P-PO₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 3,64 mg, 11,15 mg e 18,91 mg, em média, respetivamente e ER de 95,82%, 97,18% e 98,73%, em média, respetivamente. Atingiu uma ER de 99,54% no 5º ciclo (TE-BE). No entanto, como a remoção biológica de fosfato no fino do solo é baixa, terá ocorrido pelos mesmos mecanismos mencionados no solo. No 6º ciclo (em BE), a concentração de P-PO₄ esteve abaixo do limite de deteção (< 0,50 mg P-PO₄/L), bem como no 8º ciclo (em BE) e no 9º e 10º ciclos (em P2 e BE) (< 0,01 mg P-PO₄/L).

A remoção de fosfato²⁹ na areia (Figura 5.153) foi muito baixa e no refere à remoção em concentração (ΔC) de P-PO₄, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,56 mg P-PO₄/L, 0,57 mg P-PO₄/L e 0,72 mg P-PO₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,18 mg, 0,54 mg e 1,13 mg, em média, respetivamente e ER de 5,31%, 5,41% e 6,88%, em média, respetivamente. A ER de P-PO₄ no 8º ciclo foi muito baixa (0,98%, TE-BE).

Da análise da Figura 5.154, em que se apresenta uma comparação da eficiência de remoção global (TE-BE) de CQO, N-NO₄, N-NO₃ e P-PO₄ nos três materiais de enchimento, conclui-se que o fino do solo é o material que melhor remoção apresenta para os quatro parâmetros analisados, seguido do solo, com valores bastante próximos, apresentando a areia uma percentagem mais baixa, quando comparada com os outros dois materiais de enchimento.

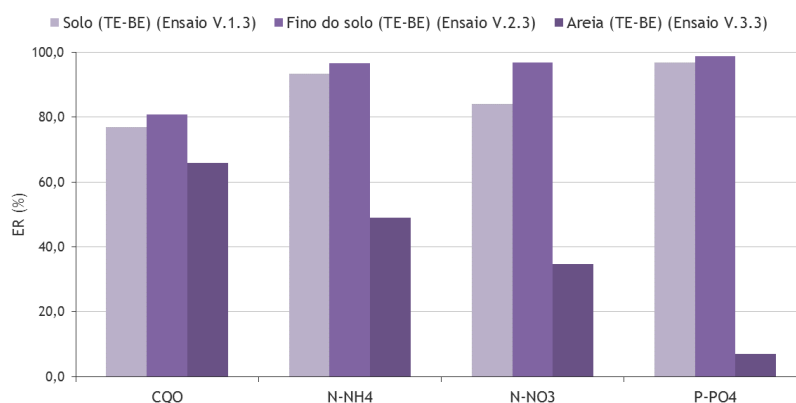


Figura 5.154: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de CQO, N-NO₄, N-NO₃ e P-PO₄ nos ensaios da Fase V, com os três materiais de enchimento (Ensaio V.1.3, V.2.3 e V.3.3)

²⁹ Na areia, também não se apresentam os resultados do 1º e 2º ciclos para o fosfato, pela mesma razão mencionada para os outros dois materiais de enchimento.

5.6.2. Fase experimental IX: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético

5.6.2.1. Ensaios com solo

Os resultados globais para os ensaios realizados com solo (Série IX.1) são apresentados nas Tabelas IV.2.1 a IV.2.5 do Anexo IV. A variação de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados na Tabela 5.44, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.155 a 5.159 é apresentada a variação dos referidos parâmetros ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

Embora seja um ensaio em contínuo, as amostras foram recolhidas, em média, a cada 3,5 dias, considerando assim esses 3,5 dias como sendo um ciclo, apresentando os resultados também em ciclos.

Tabela 5.44: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental IX, Série IX.1

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	7,31 - 8,17	7,05 - 7,68	5,43 - 7,21	5,38 - 6,97
Temp. (°C)	22,38 ± 0,40	22,39 ± 0,44	22,46 ± 0,45	22,07 ± 0,41
CQO (mg/L)	93,78 ± 13,89	72,58 ± 9,65	71,36 ± 11,89	24,69 ± 4,54
N-NH ₄ (mg/L)	26,84 ± 1,12	17,18 ± 2,14	9,97 ± 2,91	5,64 ± 2,48
N-NO ₃ (mg/L)	10,94 ± 0,49	7,24 ± 0,47	4,32 ± 0,51	2,24 ± 0,63
P-PO ₄ (mg/L)	10,51 ± 0,40	7,24 ± 0,75	5,17 ± 0,82	3,05 ± 0,88

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); ²⁾ 6 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄)

³⁾ 7 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); ⁴⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄)

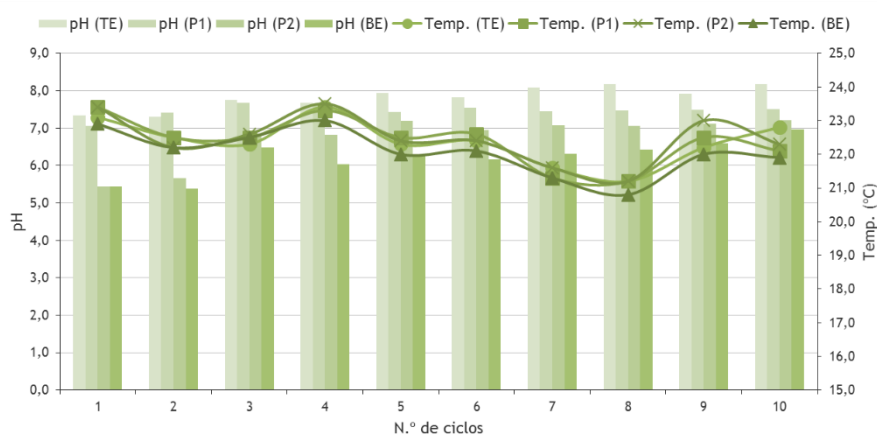


Figura 5.155: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série IX.1)

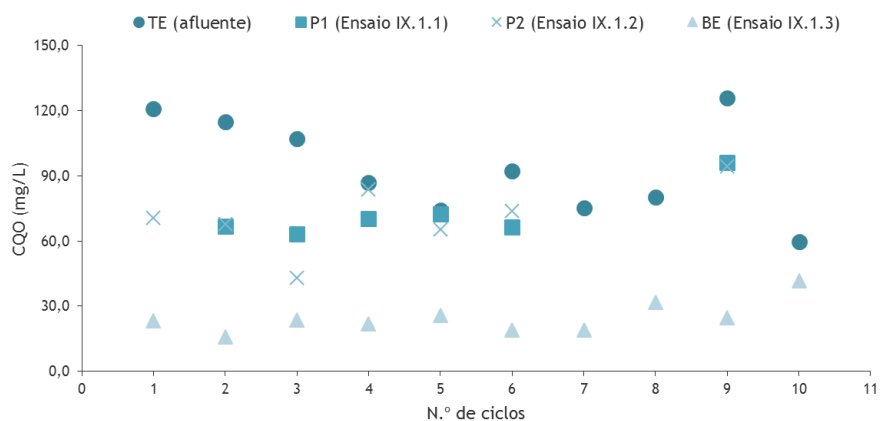


Figura 5.156: Variação de CQO ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IX.1.1 a IX.1.3)

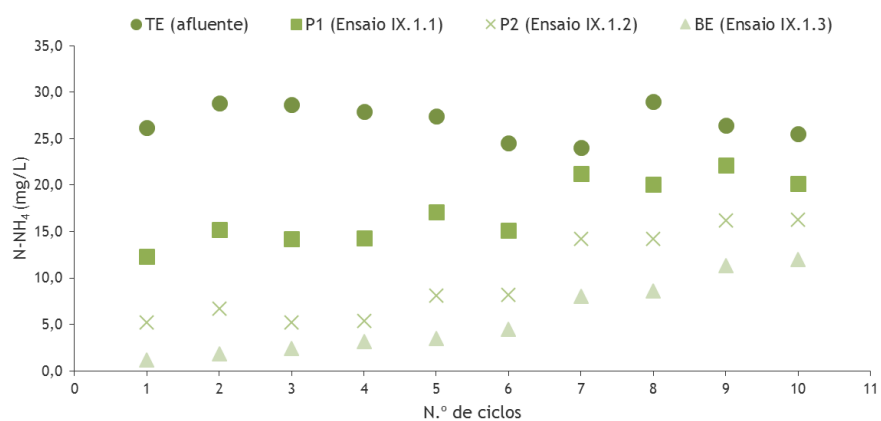


Figura 5.157: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IX.1.1 a IX.1.3)

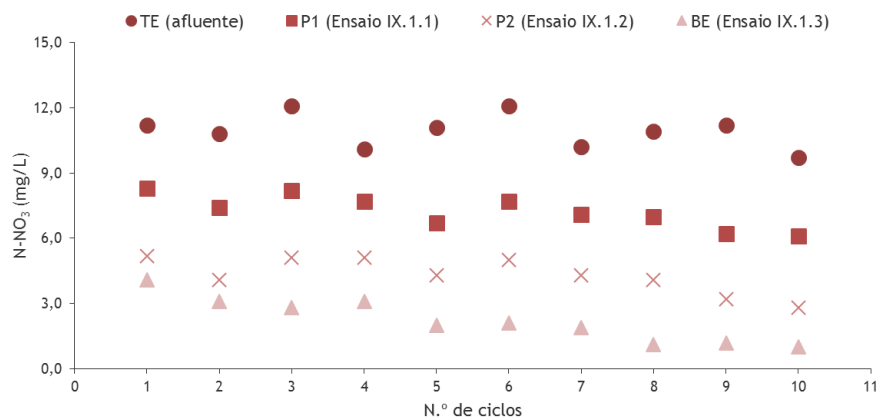


Figura 5.158: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IX.1.1 a IX.1.3)

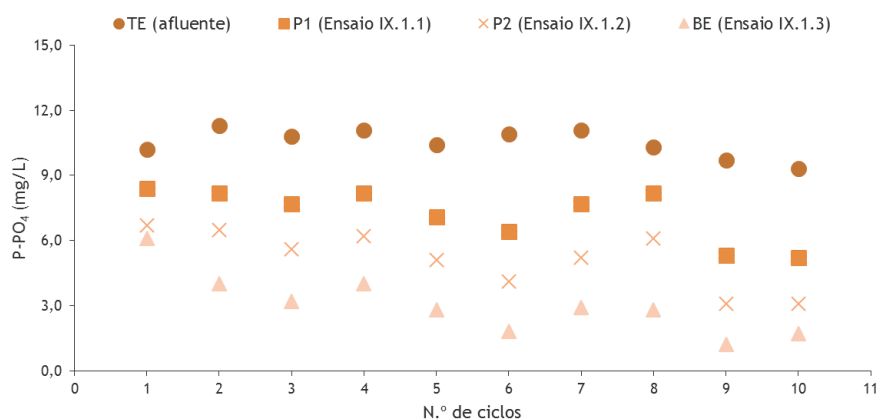


Figura 5.159: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio IX.1.1 a IX.1.3)

Da análise da Tabela 5.44 e Figura 5.155, o pH diminuiu do afluente ou TE (7,31 - 8,17) para P1 (7,05 - 7,68), P2 (5,43 - 7,21) e BE (5,38 - 6,97). A temperatura média, em todos os pontos de amostragem, ou seja, TE (22,38°C), P1 (22,39°C), P2 (22,46°C) e BE (22,07°C), manteve-se praticamente constante ao longo dos ciclos. O mesmo foi observado nos ensaios em descontinuo.

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica no solo (Figura 5.156) ocorreu ao longo de todo o ensaio. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 27,70 mg CQO/L, 31,89 mg CQO/L e 69,09 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 8,21 mg, 28,35 mg e 102,37 mg, em média, respetivamente e ER de 26,03%, 28,95% e 71,00%, em média, respetivamente. No 2º ciclo verificou-se uma ER de 86,09%. A remoção carbonácea no solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos nos ensaios em descontinuo (Fase experimental V), tendo no geral sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

A remoção de amónio (Figura 5.157) ocorreu ao longo de todo o ensaio, e relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NH₄, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 9,66 mg N-NH₄/L, 16,87 mg N-NH₄/L e 21,20 mg N-NH₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 2,86 mg, 15,00 mg e 31,41 mg, em média, respetivamente e ER de 35,49%, 62,30% e 78,57%, em média, respetivamente. Atingiu uma ER de 95,46 % no 1º ciclo, diminuindo no 9º (57,12%) e 10º (52,94%) ciclos. A remoção de amónio no solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos mencionados nos ensaios em descontinuo (Fase experimental V), tendo no geral sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

Quanto à remoção de nitrato (Figura 5.158), esta ocorreu ao longo de todo o ensaio. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de $N-NO_3$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 3,70 mg $N-NO_3/L$, 6,62 mg $N-NO_3/L$ e 8,70 mg $N-NO_3/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,10 mg, 5,89 mg e 12,89 mg, em média, respetivamente e ER de 33,73%, 60,57% e 79,57%, em média, respetivamente. De referir que no 8º ciclo se verificou uma ER de 89,91%. A remoção de nitrato no solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos mencionados nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tendo no geral, sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

Em relação à remoção de fosfato (Figura 5.159), ocorreu ao longo de todo o ensaio e no refere à remoção em concentração (ΔC) de $P-PO_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 3,27 mg $P-PO_4/L$, 5,34 mg $P-PO_4/L$ e 7,46 mg $P-PO_4/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,97 mg, 4,75 mg e 11,05 mg, em média, respetivamente e ER de 31,34%, 51,11% e 71,17%, em média, respetivamente. De referir que nos no 9º ciclo atingiu uma ER de 87,63%. A remoção de fosfato no solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos mencionados nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tendo no geral sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

5.6.2.2. Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia

Tal como nos ensaios da Fase Experimental V, para melhor se perceber a influência do fino do solo na remoção biológica de poluentes, apresenta-se uma análise comparativa com os resultados do solo (analisado no *Ponto 5.6.2.1*). Inclui-se ainda a análise de resultados obtidos com areia.

Os resultados globais para os ensaios realizados com o fino do solo (Série IX.2) e areia (Série IX.3) são apresentados nas Tabelas IV.2.6 a IV.2.10 e IV.2.11 a IV.2.15 do Anexo IV, respetivamente. A variação de CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados nas Tabelas 5.45 e 5.46, respetivamente, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.160 e 5.161 apresenta-se a variação de pH e temperatura para o fino do solo e areia, respetivamente, apresentando as Figuras 5.162 a 5.165 e 5.166 a 5.169, referentes ao fino do solo e areia, respetivamente, a variação de CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$ ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

Tabela 5.45: Resultados médios dos ensaios de biodegradação, obtidos na Fase Experimental IX, Série IX.2

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	7,31 - 8,17	5,42 - 6,40	4,41 - 5,86	5,12 - 6,40
Temp. (°C)	22,38 ± 0,40	22,55 ± 0,39	22,25 ± 0,43	22,12 ± 0,45
CQO (mg/L)	93,78 ± 13,89	75,00 ± 20,68	62,54 ± 16,04	18,18 ± 4,07
N-NH ₄ (mg/L)	26,84 ± 1,12	8,59 ± 0,79	1,62 ± 0,55	0,41 ± 0,06
N-NO ₃ (mg/L)	10,94 ± 0,49	4,51 ± 0,40	1,13 ± 0,25	0,14 ± 0,04
P-PO ₄ (mg/L)	10,51 ± 0,40	4,74 ± 0,66	2,24 ± 0,81	1,16 ± 0,59

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); ²⁾ 4 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄)

³⁾ 7 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); ⁴⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄)

Tabela 5.46: Resultados médios dos ensaios de biodegradação, obtidos na Fase Experimental IX, Série IX.3

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	7,31 - 8,17	7,16 - 7,80	7,12 - 7,82	7,37 - 7,85
Temp. (°C)	22,38 ± 0,40	22,41 ± 0,42	22,43 ± 0,40	22,08 ± 0,38
CQO (mg/L)	93,78 ± 13,89	72,33 ± 14,11	72,25 ± 8,59	47,15 ± 6,45
N-NH ₄ (mg/L)	26,84 ± 1,12	24,16 ± 2,97	23,13 ± 3,69	21,81 ± 3,55
N-NO ₃ (mg/L)	10,94 ± 0,49	10,38 ± 0,26	10,32 ± 0,43	9,66 ± 0,43
P-PO ₄ (mg/L)	10,51 ± 0,40	10,50 ± 0,38	10,32 ± 0,32	10,25 ± 0,30

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); ²⁾ 7 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄)

³⁾ 4 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); ⁴⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄)

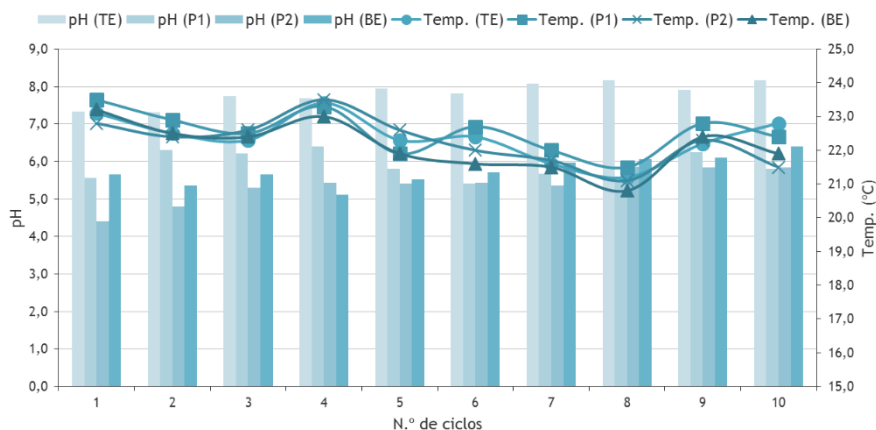


Figura 5.160: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com o fino do solo (Série IX.2)

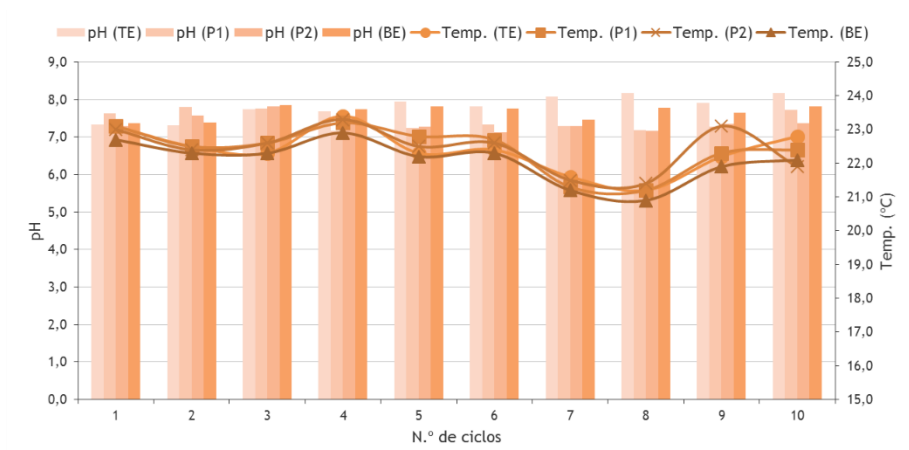


Figura 5.161: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série IX.3)

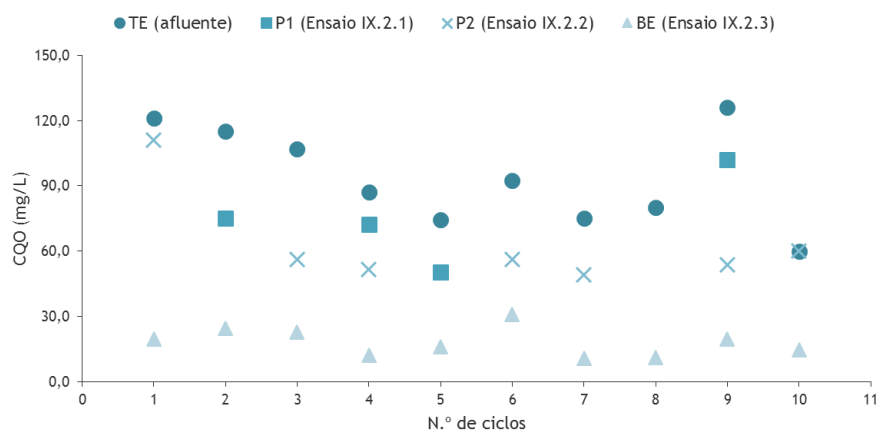


Figura 5.162: Variação de CQO ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IX.2.1 a IX.2.3)

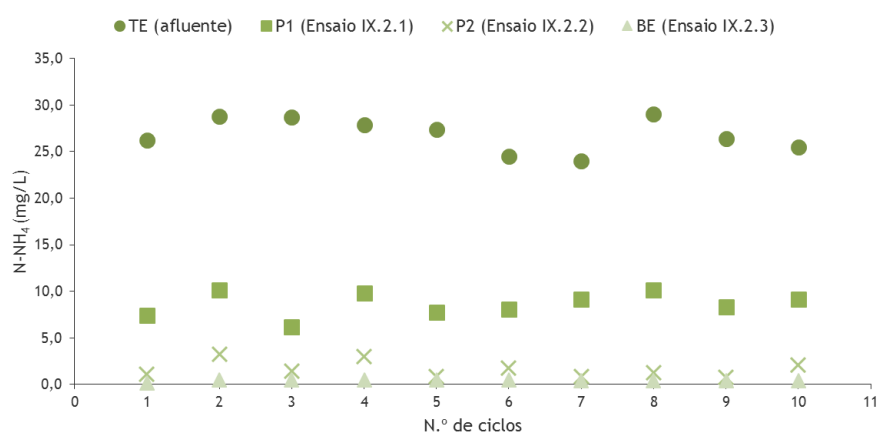


Figura 5.163: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IX.2.1 a IX.2.3)

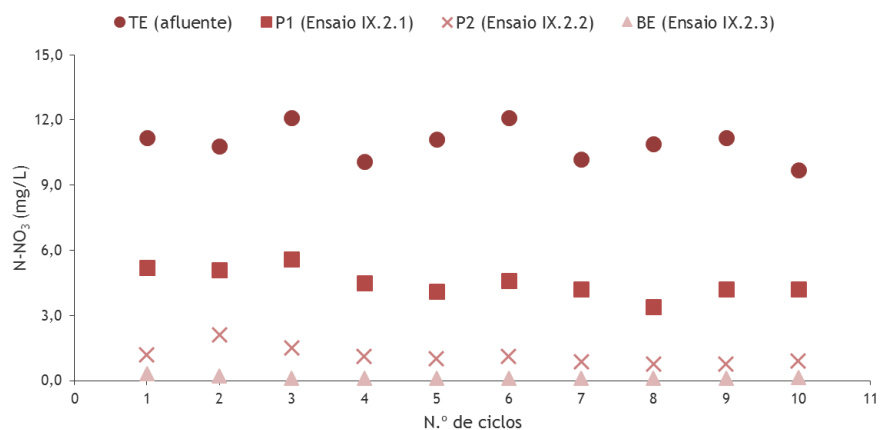


Figura 5.164: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IX.2.1 a IX.2.3)

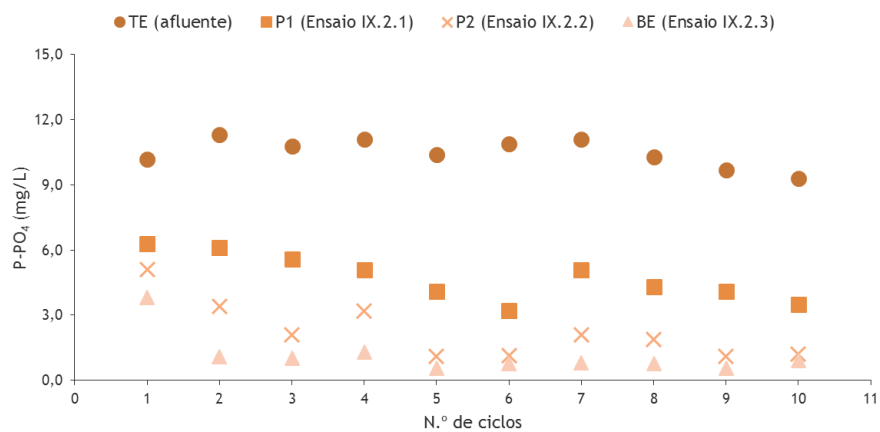


Figura 5.165: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio IX.2.1 a IX.2.3)

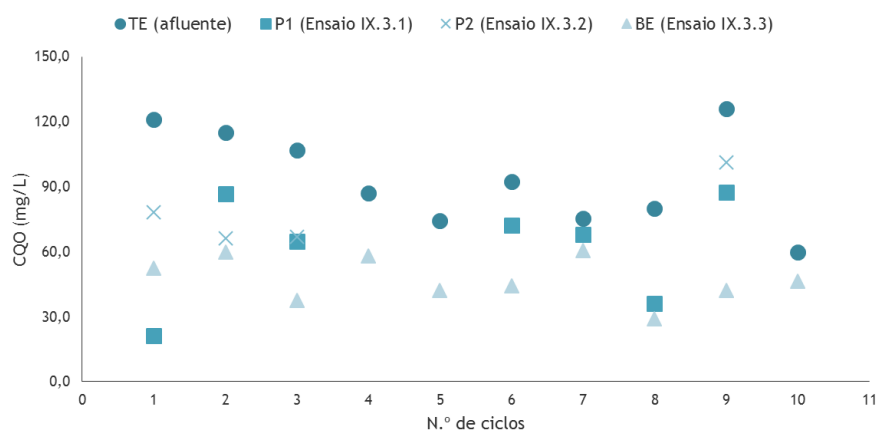


Figura 5.166: Variação de CQO ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IX.3.1 a IX.3.3)

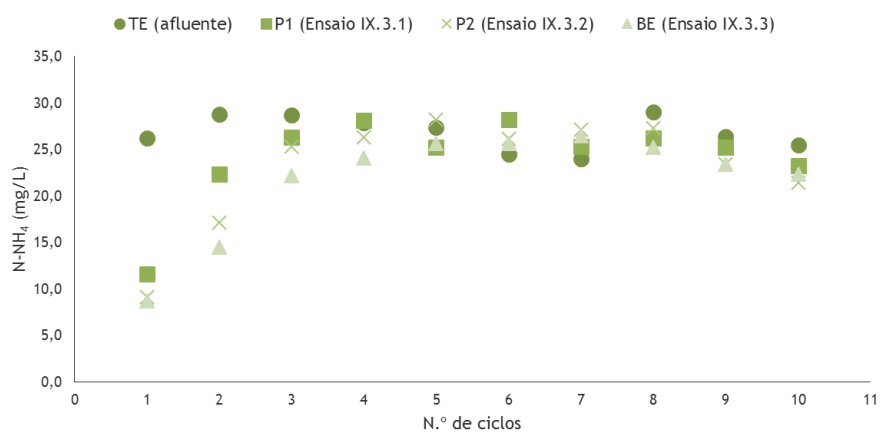


Figura 5.167: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IX.3.1 a IX.3.3)

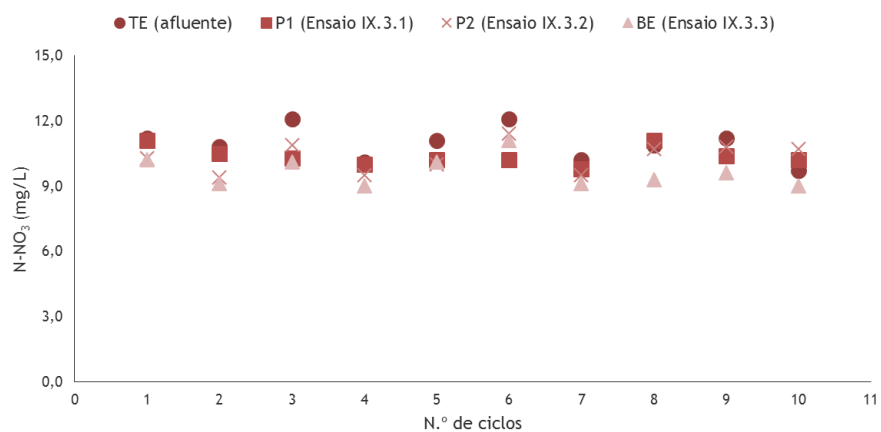


Figura 5.168: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IX.3.1 a IX.3.3)

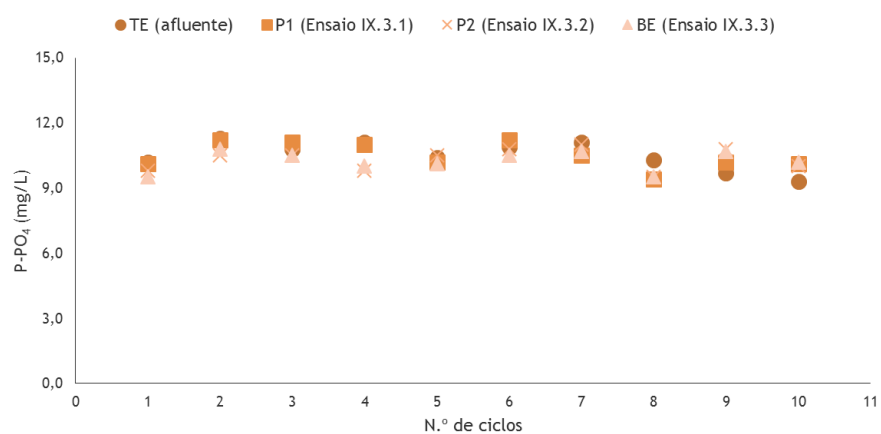


Figura 5.169: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio IX.3.1 a IX.3.3)

Da análise da Tabela 5.45 e Figura 5.160, referentes ao fino do solo, e tal como observado no solo, o pH diminuiu do afluente ou TE (7,31 - 8,17) para P1 (5,42 - 6,40), P2 (4,41 - 5,86) e BE (5,12 - 6,40). A temperatura média, em todos os pontos de amostragem, ou seja, TE (22,38°C), P1 (22,50°C), P2 (22,25°C) e BE (22,12°C) manteve-se praticamente constante ao longo dos ciclos. Analisando a Tabela 5.46 e Figura 5.161, referentes à areia, o pH diminuiu do afluente ou TE (7,31 - 8,17) para P1 (7,16 - 7,80), P2 (7,12 - 7,82) e BE (7,37 - 7,85).

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica no fino do solo (Figura 5.162) ocorreu ao longo de todo o ensaio. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 25,58 mg CQO/L, 38,48 mg CQO/L e 75,60 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 9,45 mg, 42,65 mg e 139,65 mg, em média, respetivamente e ER de 25,65%, 37,96% e 80,43%, em média, respetivamente. No 8º ciclo verificou-se uma ER de 86,27%. A remoção carbonácea no fino do solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para o solo, tendo também sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

A remoção de matéria orgânica na areia (Figura 5.166), foi mais baixa. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 30,06 mg CQO/L, 45,00 mg CQO/L e 46,63 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 9,49 mg, 42,60 mg e 73,58 mg, em média, respetivamente e ER de 29,40%, 38,35% e 47,14%, em média, respetivamente. Tal como nos outros dois materiais de enchimento, a remoção carbonácea na areia terá ocorrido pelos mesmos mecanismos, tendo também, no geral sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

Quanto à remoção de amónio no fino do solo (Figura 5.163) ocorreu ao longo de todo o ensaio. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NH₄, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 18,25 mg N-NH₄/L, 25,22 mg N-NH₄/L e 26,43 mg N-NH₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 6,74 mg, 27,95 mg e 48,82 mg, em média, respetivamente e ER de 67,89%, 94,00% e 98,45%, em média, respetivamente. Atingiu uma ER de 99,46 % no 1º ciclo. A remoção de amónio no fino do solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos no solo, tendo também no geral sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

A remoção de amónio na areia (Figura 5.167) não foi significativa. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NH₄, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,57 mg N-NH₄/L, 6,09 mg N-NH₄/L e 6,73 mg N-NH₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,44 mg, 5,76 mg e 10,62 mg, em média, respetivamente e ER de 16,84%, 22,40% e 24,52%, em média, respetivamente. As ER

mais elevadas ocorreram nos dois primeiros ciclos (66,64% e 49,65%, respetivamente), decrescendo nos seguintes. A remoção de amónio na areia terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para os outros dois materiais de enchimento, tendo também sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

A remoção de nitrato, nos ensaios do fino do solo (Figura 5.164), foi muito significativa. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de $N-NO_3$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 6,43 mg $N-NO_3/L$, 9,81 mg $N-NO_3/L$ e 10,80 mg $N-NO_3/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 2,38 mg, 10,87 mg e 19,95 mg, em média, respetivamente e ER de 58,74%, 89,67% e 98,70%, em média, respetivamente. De referir que no 3º ciclo se verificou uma ER de 99,17%. A remoção de nitrato terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos no solo, tendo também sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

A remoção de nitrato na areia (Figura 5.168), foi muito baixa. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de $N-NO_3$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,79 mg $N-NO_3/L$, 0,80 mg $N-NO_3/L$ e 1,28 mg $N-NO_3/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,25 mg, 0,76 mg e 2,02 mg, em média, respetivamente e ER de 6,80%, 7,20% e 11,63%, em média, respetivamente. A remoção de nitrato terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para os outros dois materiais de enchimento, tendo também sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

A remoção de fosfato no fino do solo (Figura 5.165) também foi muito significativa e no refere à remoção em concentração (ΔC) de $P-PO_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 5,77 mg $P-PO_4/L$, 8,27 mg $P-PO_4/L$ e 9,35 mg $P-PO_4/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 2,13 mg, 9,17 mg e 17,28 mg, em média, respetivamente e ER de 55,01%, 78,88% e 88,95%, em média, respetivamente. De referir que nos no 5º ciclo atingiu uma ER de 94,62%. A remoção de fosfato terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos no solo, tendo também sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

A remoção de fosfato na areia (Figura 5.169) foi muito baixa e no refere à remoção em concentração (ΔC) de $P-PO_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,33 mg $P-PO_4/L$, 0,54 mg $P-PO_4/L$ e 0,56 mg $P-PO_4/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,11 mg, 0,51 mg e 0,89 mg, em média, respetivamente e ER de 3,14%, 5,01% e 5,24%, em média, respetivamente. A remoção de fosfato terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos nos outros dois materiais de enchimento, tendo também sido observados valores inferiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

Da análise da Figura 5.170, em que se apresenta uma comparação da eficiência de remoção de CQO, N-NO₄, N-NO₃ e P-PO₄ nos três materiais de enchimento, conclui-se que o fino do solo é o material que melhor remoção apresenta para os quatro parâmetros analisados, seguido do solo, com valores próximos, apresentando a areia uma percentagem mais baixa, tal como verificado nos ensaios em descontinuo (Fase experimental V).

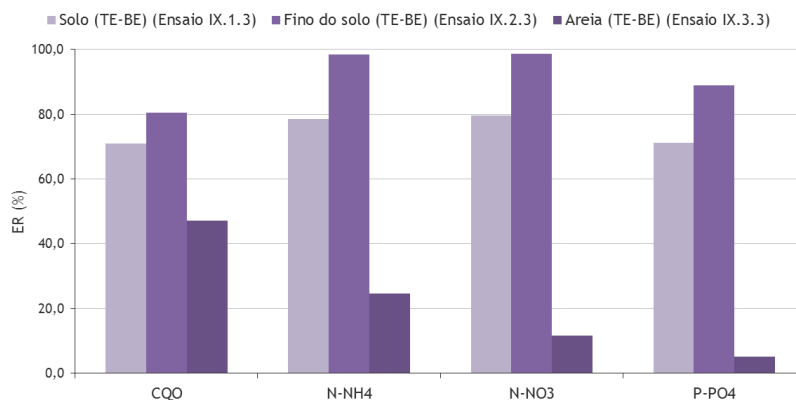


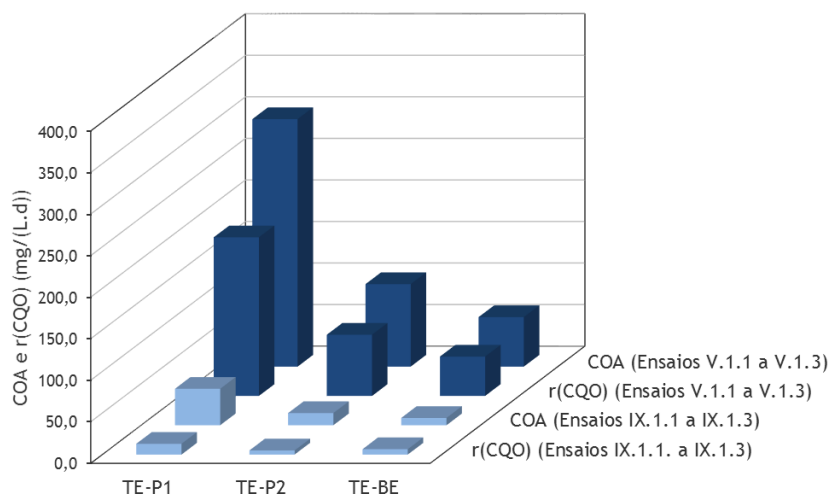
Figura 5.170: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de CQO, N-NO₄, N-NO₃ e P-PO₄ nos ensaios da Fase IX, com os três materiais de enchimento (Ensaio IX.1.3, IX.2.3 e IX.3.3)

5.6.3. Análise comparativa dos ensaios das Fases experimentais V e IX com os três materiais de enchimento

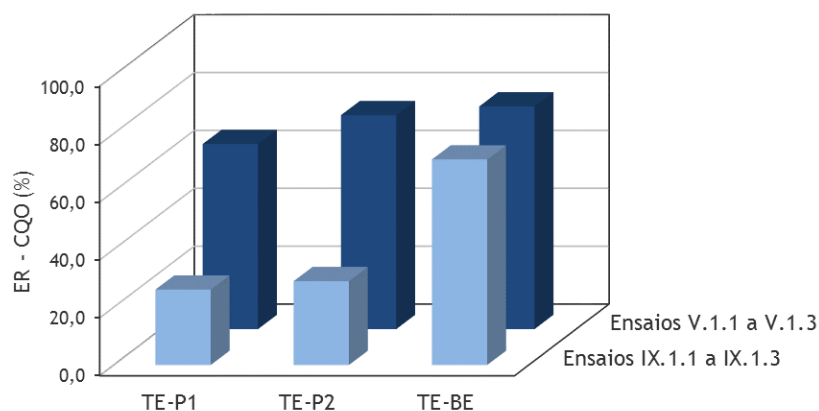
Para melhor comparar os resultados dos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) e em contínuo (Fase experimental IX), calcularam-se, a título exemplificativo, as cargas orgânicas aplicadas (COA), as cargas de azoto aplicadas (CN-NH₄A) e (CN-NO₃A), bem como as cargas de fósforo aplicadas em termos de P-PO₄ (CPA). Foram calculadas multiplicando a concentração afluyente pelo volume (ou caudal) afluyente à coluna, a dividir pelo volume total da coluna, para os troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE). As cargas removidas (r(CQO), r(N-NH₄), r(N-NO₃) e r(P-PO₄)) foram calculadas multiplicando a concentração removida (TE-P1, TE-P2 e TE-BE) pelo volume (ou caudal) afluyente à coluna, a dividir pelo volume total da coluna. Os resultados em termos de cargas aplicadas e removidas, bem como as respetivas eficiências de remoção ao longo do filtro para as Séries V.1 e IX.1, são apresentados na Tabela 5.47 e Figuras 5.171 a 5.174.

Tabela 5.47: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna de solo (Fases experimentais V e IX, Séries V.1 e IX.1)

Fase experimental	Série	Parâmetro	TE - P1	TE - P2	TE - BE
V	V.1	COA (mg CQO/L.d)	297,80 ± 22,26	99,27 ± 7,42	59,56 ± 4,45
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	190,84 ± 33,07	73,62 ± 10,71	47,35 ± 6,27
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	64,93 ± 4,44	21,64 ± 1,48	12,99 ± 0,89
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	33,89 ± 14,54	12,68 ± 1,14	12,25 ± 1,18
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	19,15 ± 1,13	6,38 ± 0,38	3,83 ± 0,23
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	15,66 ± 1,70	5,22 ± 0,56	3,17 ± 0,31
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	19,78 ± 0,42	6,59 ± 0,14	3,96 ± 0,08
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	4,96 ± 2,66	5,23 ± 0,35	3,83 ± 0,13
IX	IX.1	COA (mg CQO/L.d)	43,86 ± 6,50	14,62 ± 2,17	8,77 ± 1,30
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	12,96 ± 6,43	4,97 ± 2,64	6,46 ± 1,57
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	12,55 ± 0,52	4,18 ± 0,17	2,51 ± 0,10
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	4,52 ± 1,25	2,63 ± 0,54	1,98 ± 0,29
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	5,12 ± 0,23	1,71 ± 0,08	1,02 ± 0,05
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	1,73 ± 0,23	1,03 ± 0,08	0,81 ± 0,07
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	4,92 ± 0,19	1,64 ± 0,06	0,98 ± 0,04
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	1,53 ± 0,26	0,83 ± 0,10	0,70 ± 0,08



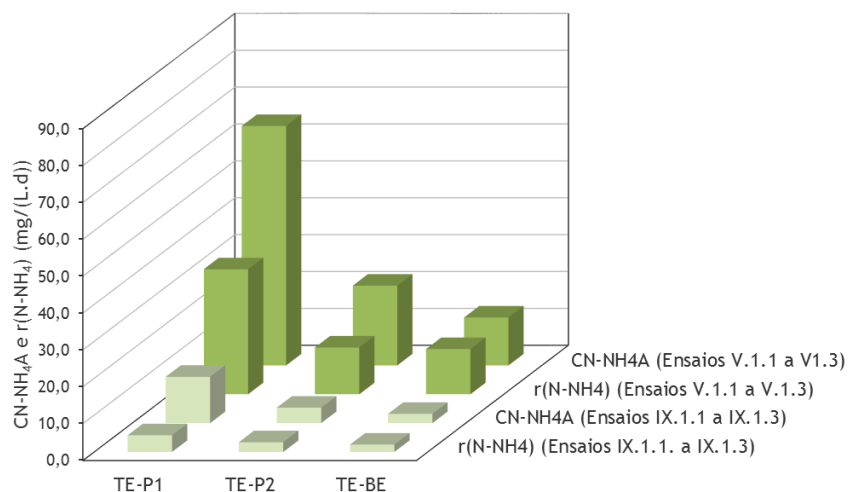
a)



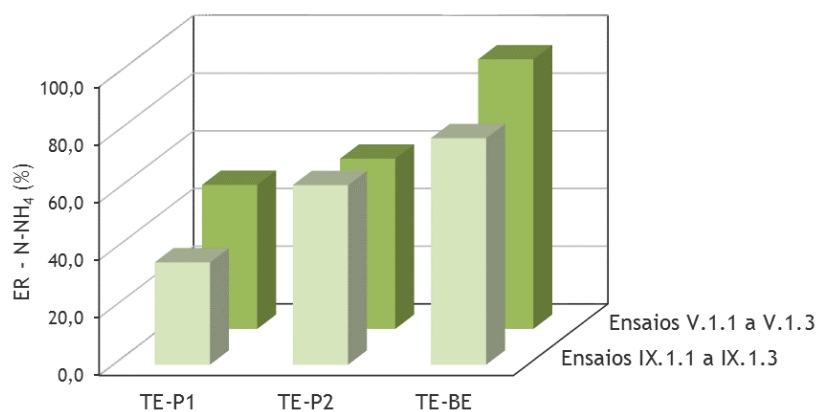
b)

Figura 5.171: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio V.1.1 a V.1.3 e IX.1.1 a IX.1.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.47 e Figura 5.171 permitem verificar que os valores médios de r(CQO) no solo, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 190,84 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 73,62 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 47,35 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 63,96% (TE-P1), 73,91% (TE-P2) e 76,94% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 12,96 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 4,97 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 6,46 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 26,03% (TE-P1), 28,95% (TE-P2) e 71,00% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de matéria orgânica foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V).



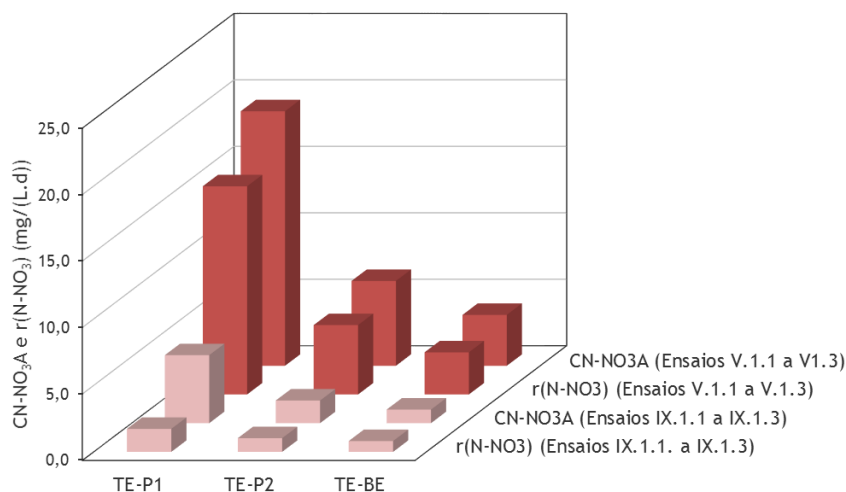
a)



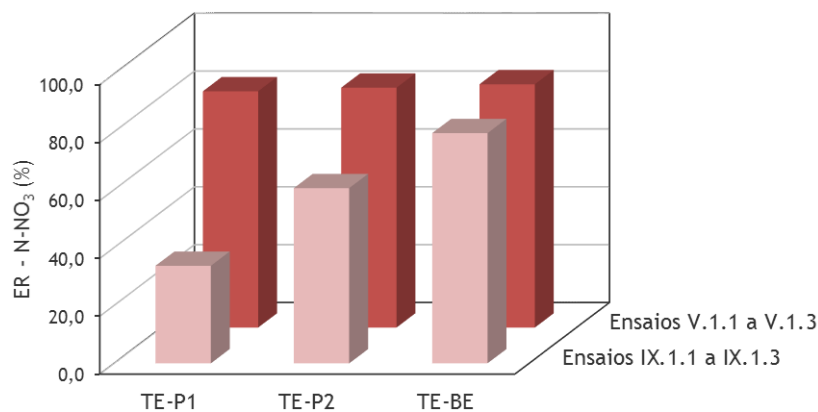
b)

Figura 5.172: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.1.1 a V.1.3 e IX.1.1 a IX.1.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.47 e Figura 5.172, permitem verificar que os valores médios de r(N-NH₄) no solo, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 33,89 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 12,68 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 12,25 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 49,94% (TE-P1), 59,04% (TE-P2) e 93,48% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 4,52 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 2,63 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 1,98 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 35,49% (TE-P1), 62,30% (TE-P2) e 78,57% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de amônio, em geral, foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V).



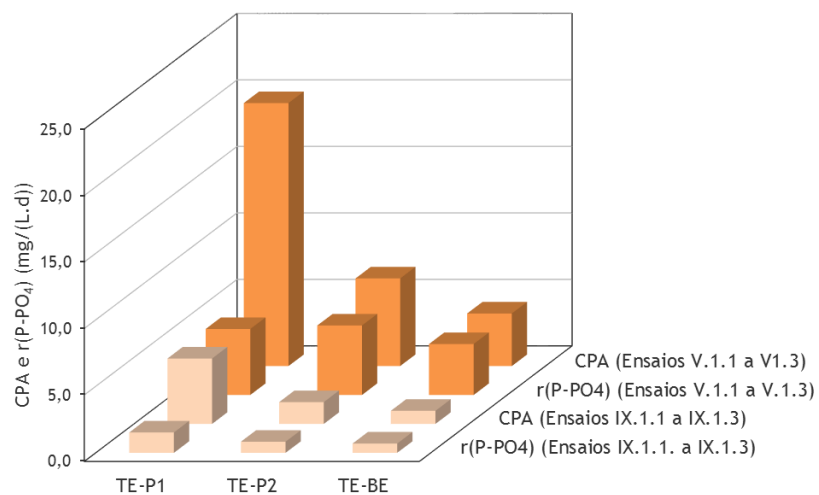
a)



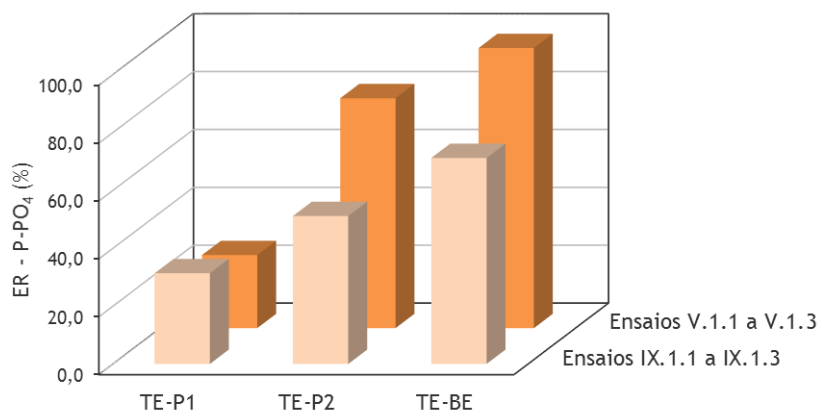
b)

Figura 5.173: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NO₃ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.1.1 a V.1.3 e IX.1.1 a IX.1.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.47 e Figura 5.173 permitem verificar que os valores médios de r(N-NO₃) no solo, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 15,66 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P1), 5,22 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P2) e 3,17 mg N-NO₃/(L.d) (TE-BE), com ER de 81,67% (TE-P1), 82,91% (TE-P2) e 84,10% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 1,73 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P1), 1,03 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P2) e 0,81 mg N-NO₃/(L.d) (TE-BE), com ER de 33,73% (TE-P1), 60,57% (TE-P2) e 79,57% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de nitrato foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V).



a)



b)

Figura 5.174: a) Carga orgânica aplicada e removida P-PO₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.1.1 a V.1.3 e IX.1.1 a IX.1.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.47 e Figura 5.174 permitem verificar que os valores médios de r(P-PO₄) no solo, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 4,96 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 5,23 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 3,83 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 25,23% (TE-P1), 79,45% (TE-P2) e 96,79% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 1,53 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 0,83 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,70 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 31,34% (TE-P1), 51,11% (TE-P2) e 71,17% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de fósforo, no geral, foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V).

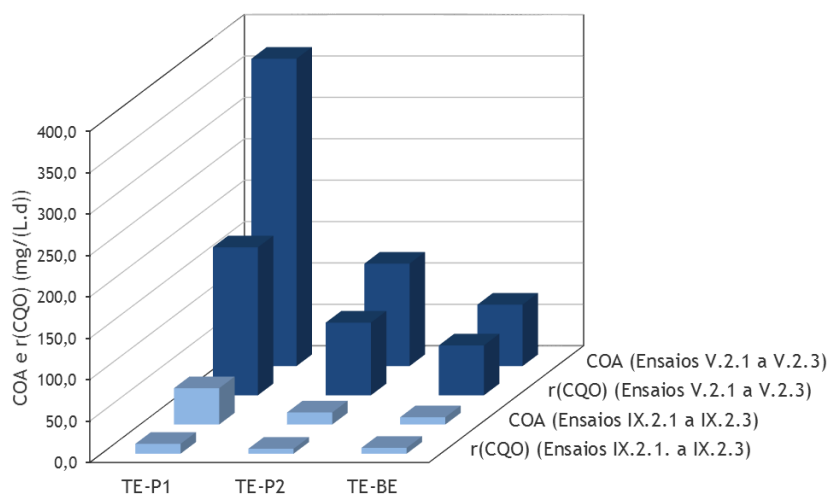
Os resultados em termos de cargas aplicadas e removidas, bem como as respectivas eficiências de remoção ao longo do filtro para as Séries V.2 e IX.2, são apresentados na Tabela 5.48 e Figuras 5.175 a 5.178 e para as Séries V.3 e IX.3, na Tabela 5.49 e Figuras 5.179 a 5.182

Tabela 5.48: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna do fino do solo (Fases experimentais V e IX, Séries V.2 a IX.2)

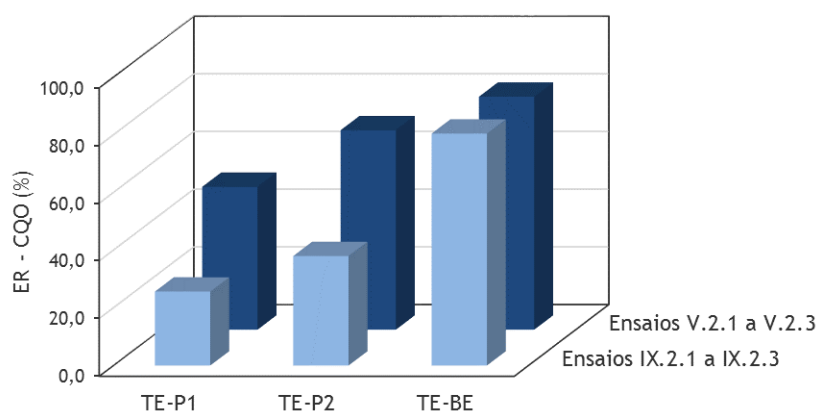
Fase experimental	Série	Parâmetro	TE - P1	TE - P2	TE - BE
V	V.2	COA (mg CQO/L.d)	371,28 ± 27,76	123,76 ± 9,25	74,26 ± 5,55
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	178,75 ± 51,10	87,80 ± 5,67	60,28 ± 6,96
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	80,95 ± 5,54	26,98 ± 1,85	16,19 ± 1,11
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	71,51 ± 10,72	25,49 ± 2,14	15,64 ± 1,44
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	23,88 ± 1,41	7,96 ± 0,47	4,78 ± 0,28
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	22,76 ± 1,34	7,60 ± 0,66	4,57 ± 0,41
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	24,66 ± 0,52	8,22 ± 0,17	4,93 ± 0,10
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	23,63 ± 0,65	8,04 ± 0,25	4,91 ± 0,20
IX	IX.2	COA (mg CQO/L.d)	43,66 ± 6,50	14,62 ± 2,17	8,77 ± 1,30
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	11,96 ± 4,78	6,00 ± 2,66	7,07 ± 1,15
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	12,55 ± 0,52	4,18 ± 0,17	2,51 ± 0,10
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	8,54 ± 0,61	3,93 ± 0,17	2,47 ± 0,10
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	5,12 ± 0,23	1,71 ± 0,08	1,02 ± 0,05
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	3,01 ± 0,22	1,53 ± 0,08	1,01 ± 0,05
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	4,92 ± 0,19	1,64 ± 0,06	0,98 ± 0,04
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	2,70 ± 0,28	1,29 ± 0,12	0,88 ± 0,07

Tabela 5.49: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna de areia (Fases experimentais V e IX, Séries V.3 a IX.3)

Fase experimental	Série	Parâmetro	TE - P1	TE - P2	TE - BE
V	V.3	COA (mg CQO/L.d)	317,14 ± 23,71	105,71 ± 7,90	63,43 ± 4,74
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	159,82 ± 65,07	56,70 ± 20,34	42,47 ± 14,93
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	69,15 ± 4,73	23,05 ± 1,58	13,83 ± 0,95
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	19,44 ± 3,69	7,77 ± 3,40	6,83 ± 1,71
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	20,40 ± 1,20	6,80 ± 0,40	4,08 ± 0,24
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	9,82 ± 5,50	3,65 ± 1,63	1,41 ± 0,65
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	21,06 ± 0,44	7,02 ± 0,15	4,21 ± 0,09
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	1,14 ± 0,82	0,39 ± 0,17	0,29 ± 0,17
IX	IX.3	COA (mg CQO/L.d)	43,86 ± 6,50	14,62 ± 2,17	8,77 ± 1,30
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	14,06 ± 4,54	7,02 ± 1,31	4,36 ± 1,38
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	12,55 ± 0,52	4,18 ± 0,17	2,51 ± 0,10
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	2,14 ± 1,64	0,95 ± 0,69	0,63 ± 0,38
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	5,12 ± 0,23	1,71 ± 0,08	1,02 ± 0,05
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	0,37 ± 0,23	0,12 ± 0,04	0,12 ± 0,02
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	4,92 ± 0,19	1,64 ± 0,06	0,98 ± 0,04
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	0,16 ± 0,13	0,08 ± 0,05	0,05 ± 0,02



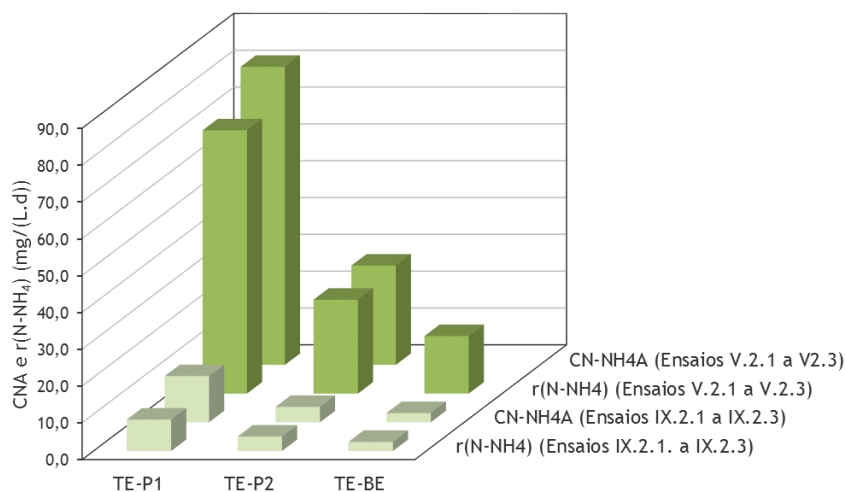
a)



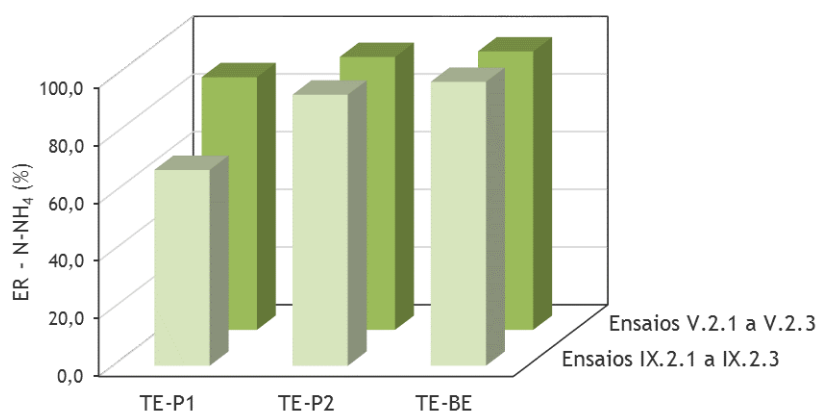
b)

Figura 5.175: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio V.2.1 a V.2.3 e IX.2.1 a IX.2.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.48 e Figura 5.175 permitem verificar que os valores médios de r(CQO) no fino do solo, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 178,75 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 87,80 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 60,28 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 49,52% (TE-P1), 69,15% (TE-P2) e 80,78% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 11,96 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 6,00 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 7,07 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 25,65% (TE-P1), 37,96% (TE-P2) e 80,43% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de matéria orgânica no fino do solo foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tal como verificado no solo.



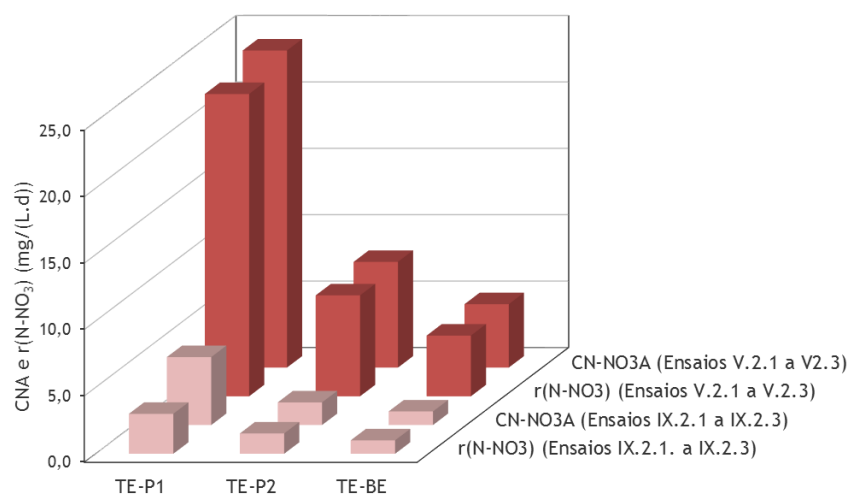
a)



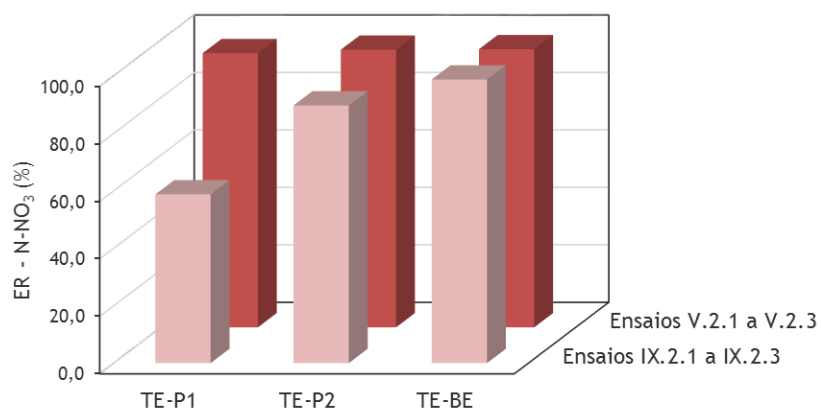
b)

Figura 5.176: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.2.1 a V.2.3 e IX.2.1 a IX.2.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.48 e Figura 5.176 permitem verificar que os valores médios de $r(\text{N-NH}_4)$ no fino do solo, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 71,51 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 25,49 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 15,64 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 87,59% (TE-P1), 94,64% (TE-P2) e 96,55% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 8,54 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 3,93 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 2,47 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 67,89% (TE-P1), 94,00% (TE-P2) e 98,45% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de amónio no fino do solo, no geral, foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tal como verificado no solo.



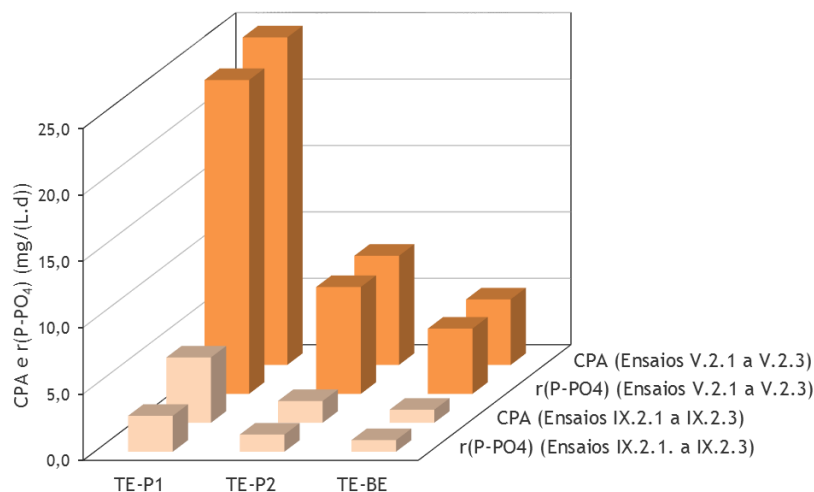
a)



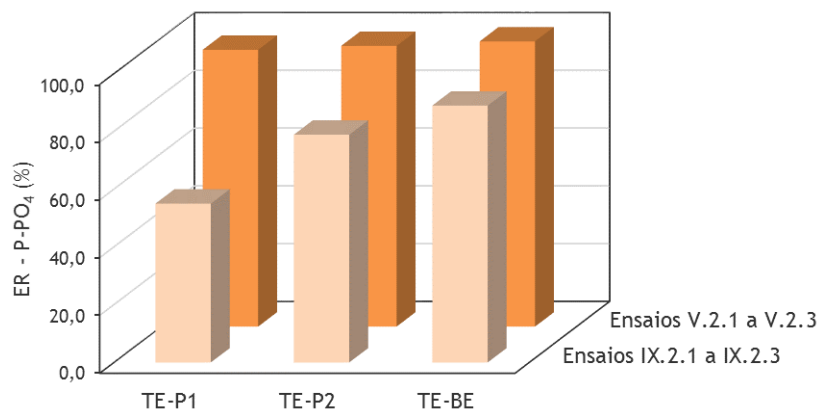
b)

Figura 5.177: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NO_3 e b) eficiência de remoção (Ensaio V.2.1 a V.2.3 e IX.2.1 a IX.2.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.48 e Figura 5.177 permitem verificar que os valores médios de $\text{r(N-NO}_3\text{)}$ no fino do solo, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 22,76 $\text{mg N-NO}_3\text{/(L.d)}$ (TE-P1), 7,60 $\text{mg N-NO}_3\text{/(L.d)}$ (TE-P2) e 4,57 $\text{mg N-NO}_3\text{/(L.d)}$ (TE-BE), com ER de 95,41% (TE-P1), 96,63% (TE-P2) e 96,81% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 3,01 $\text{mg N-NO}_3\text{/(L.d)}$ (TE-P1), 1,53 $\text{mg N-NO}_3\text{/(L.d)}$ (TE-P2) e 1,01 $\text{mg N-NO}_3\text{/(L.d)}$ (TE-BE), com ER de 58,74% (TE-P1), 89,67% (TE-P2) e 98,70% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de nitrato no fino do solo foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tal como verificado no solo.



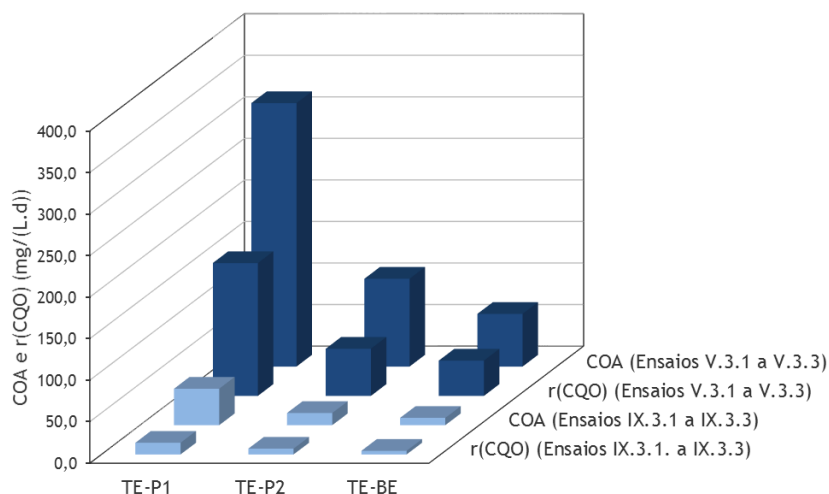
a)



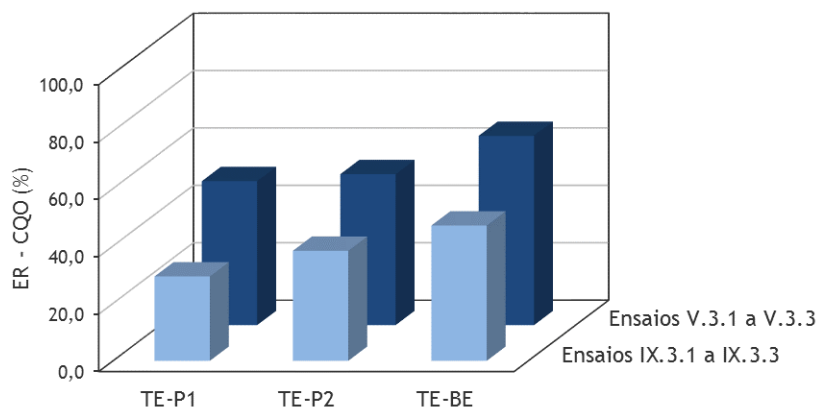
b)

Figura 5.178: a) Carga orgânica aplicada e removida de P-PO₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.2.1 a V.2.3 e IX.2.1 a IX.2.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.48 e Figura 5.178 permitem verificar que os valores médios de r(P-PO₄) no fino do solo, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 23,63 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 8,04 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 4,91 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 95,82% (TE-P1), 97,18% (TE-P2) e 98,73% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 2,70 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 1,29 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,88 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 55,01% (TE-P1), 78,88% (TE-P2) e 88,95% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de fosfato no fino do solo foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tal como verificado no solo.



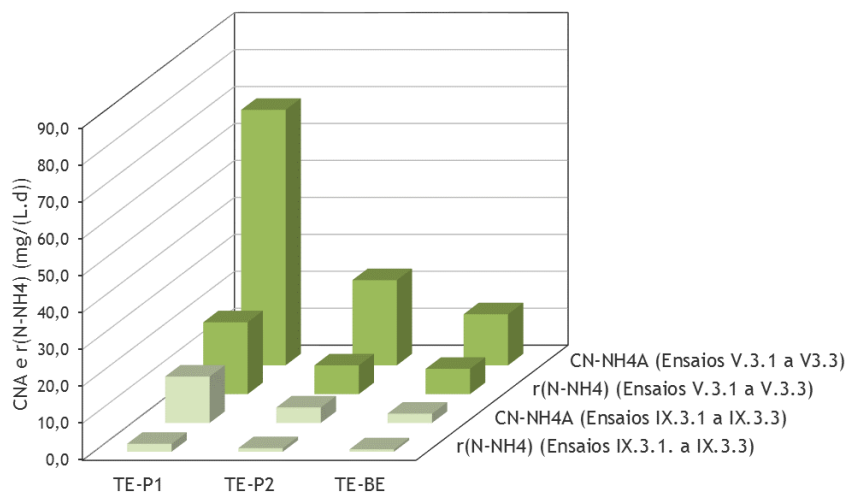
a)



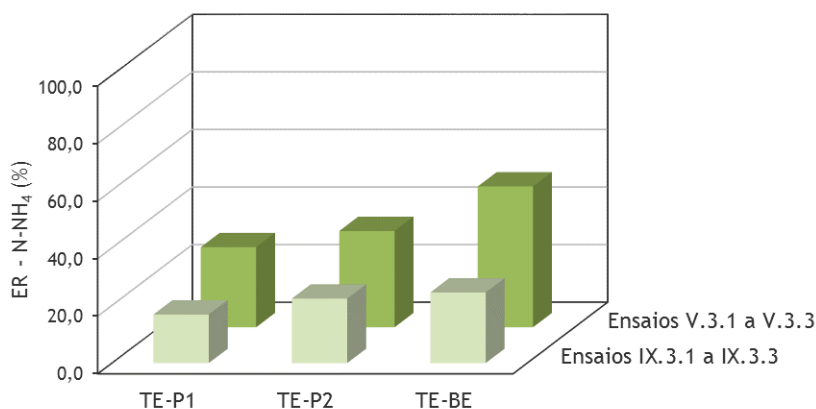
b)

Figura 5.179: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaios V.3.1 a V.3.3 e IX.3.1 a IX.3.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.49 e Figura 5.179 permitem verificar que o valores médios de r(CQO) na areia, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 159,82 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 56,70 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 42,47 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 50,16% (TE-P1), 52,59% (TE-P2) e 65,95% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 14,06 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 7,02 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 4,36 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 29,40% (TE-P1), 38,35% (TE-P2) e 47,14% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de matéria orgânica na areia foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tal como verificado nos outros dois materiais de enchimento.



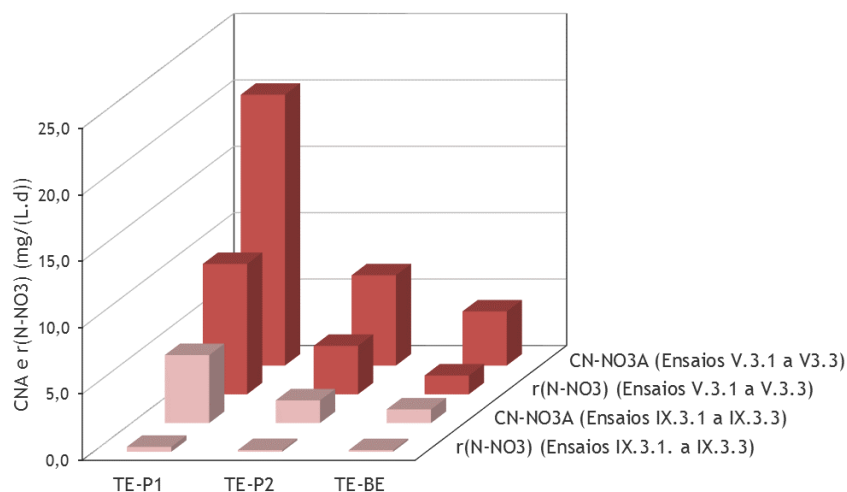
a)



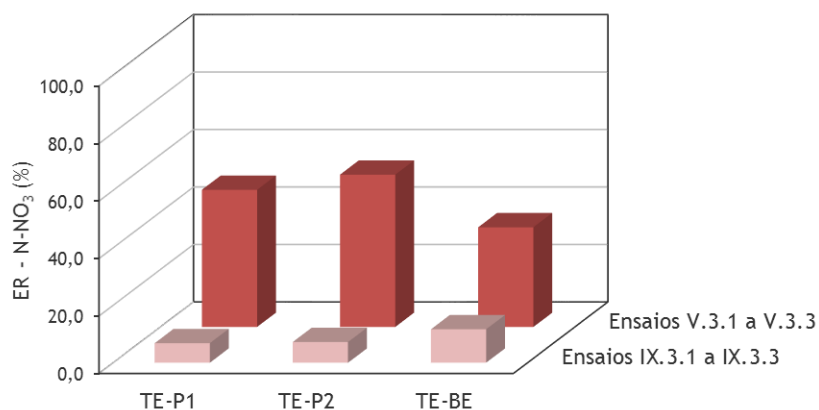
b)

Figura 5.180: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.3.1 a V.3.3 e IX.3.1 a IX.3.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.49 e Figura 5.180 permitem verificar que os valores médios de $r(\text{N-NH}_4)$ na areia, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 19,44 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 7,77 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 6,83 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 27,81% (TE-P1), 33,41% (TE-P2) e 48,90% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 2,14 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 0,95 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 0,63 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 16,84% (TE-P1), 22,40% (TE-P2) e 24,52% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de amónio na areia foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tal como verificado nos outros dois materiais de enchimento.



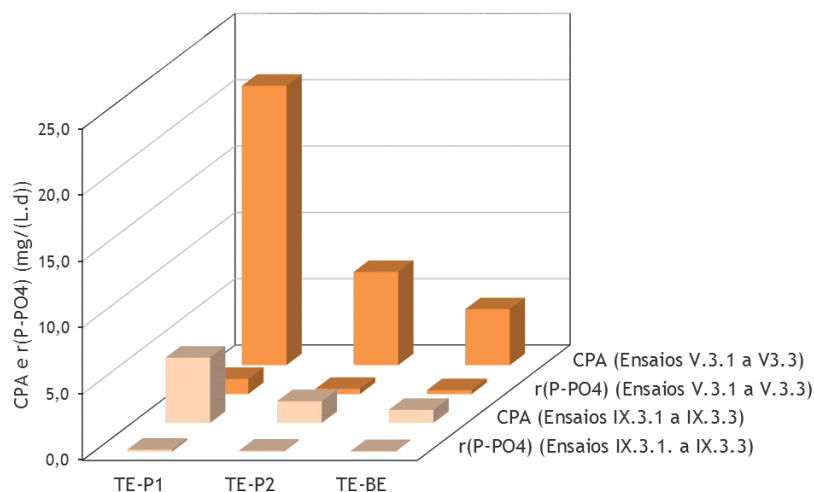
a)



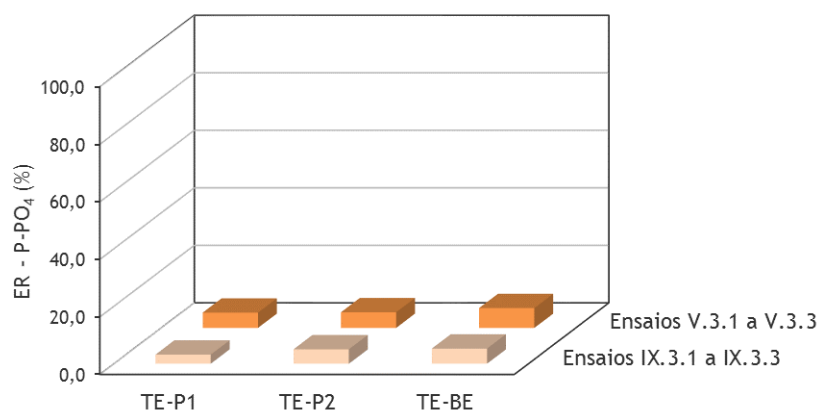
b)

Figura 5.181: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NO₃ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.3.1 a V.3.3 e IX.3.1 a IX.3.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.49 e Figura 5.181 permitem verificar que os valores médios de r(N-NO₃) na areia, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 9,82 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P1), 3,65 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P2) e 1,41 mg N-NO₃/(L.d) (TE-BE), com ER de 47,73% (TE-P1), 53,00% (TE-P2) e 34,68% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 0,37 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P1), 0,12 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P2) e 0,12 mg N-NO₃/(L.d) (TE-BE), com ER de 6,80% (TE-P1), 7,20% (TE-P2) e 11,63% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de nitrato na areia foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tal como verificado nos outros dois materiais de enchimento. No entanto, nos ensaios em descontínuo, verificou-se que a ER diminuiu no troço (TE-BE), quando comparada com os outros dois troços (TE-P1 e TE-P2).



a)



b)

Figura 5.182: a) Carga orgânica aplicada e removida de P-PO₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio V.3.1 a V.3.3 e IX.3.1 a IX.3.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.49 e Figura 5.182 permitem verificar que os valores médios de r(P-PO₄) na areia, nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V) foram de 1,14 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 0,39 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,29 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 5,31% (TE-P1), 5,41% (TE-P2) e 6,88% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX) foram de 0,16 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 0,08 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,05 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 3,14% (TE-P1), 5,01% (TE-P2) e 5,24% (TE-BE). Da análise realizada, verifica-se que a remoção de fosfato na areia foi superior nos ensaios em descontínuo (Fase experimental V), tal como verificado nos outros dois materiais de enchimento.

Em suma, os ensaios realizados com efluente sintético mostram que a remoção de matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato no solo e fino do solo, foi elevada, tendo ocorrido por mecanismos de biodegradação (matéria orgânica, amónio e nitrato) e de sorção (fosfato), quer em sistemas de alimentação descontínua (aplicáveis a leitos filtrantes ou bacias de detenção ou armazenamento) (Fase experimental V), quer em sistemas de alimentação contínua (aplicáveis a lagoas de infiltração) (Fase experimental IX). A areia é um material que apresenta uma remoção relativamente baixa de poluentes. Assim, para alturas de enchimento de 20 cm de solo e fino do solo e tempos de retenção hidráulicos entre 3,5 dias (tempo experimental) e 4,1 dias (solo, TE-BE), 5,1 dias (fino do solo, TE-BE) (tempos de retenção hidráulicos teóricos) e para o intervalo de cargas poluentes admitidas nestes ensaios, estes materiais podem ser utilizados como meios filtrantes reativos das referidas infraestruturas, para a remoção dos referidos poluentes.

Variações similares foram detetadas nos estudos de Albuquerque *et al.* (2012), em que a remoção de matéria orgânica foi superior a 90% nos primeiros 5 cm de um biofiltro com enchimento à base de pozolana. No estudo de Silva (2013) com agregados artificiais, independentemente da constituição da alimentação, nos ensaios de biodegradação em descontínuo (TRH de 3,5 dias), a remoção de matéria orgânica foi muito mais elevada do que nos ensaios em contínuo (TRH de 3 horas), o que estará relacionado com a ocorrência de um tempo de retenção hidráulico muito superior e mais propício para a difusão de compostos para o interior do biofilme. A remoção de matéria orgânica e de amónio, em zonas mais próximas do ponto de alimentação, onde a concentração de OD foi mais elevada, terá ocorrido, também no estudo de Silva (2013) essencialmente em ambiente aeróbio por intermédio de microrganismos heterotróficos e autotróficos nitrificantes, respetivamente.

No estudo de Silva (2013) a remoção de nitrato foi total para todas as condições de operação e terá ocorrido essencialmente por desnitrificação. Observou que a remoção de fosfato por via biológica não foi significativa, contrariamente ao que observou nos ensaios de sorção.

5.6.4. Fase experimental VI: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano

5.6.4.1. Ensaios com solo

Os resultados globais para os ensaios realizados com solo (Série VI.1) são apresentados nas Tabelas IV.3.1 a IV.3.8 do Anexo IV. A variação de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄, e parâmetros microbiológicos, tais como coliformes totais (CT), coliformes fecais (CF) e *E. coli*, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados na Tabela 5.50, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.183 a 5.189 é apresentada a variação dos referidos parâmetros³⁰, com exceção do nitrato³¹, ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

Tabela 5.50: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental VI, Série VI.1

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,67 - 7,18	5,59 - 6,77	5,74 - 6,62	5,83 - 6,81
Temp. (°C)	15,92 ± 1,35	22,11 ± 0,16	22,15 ± 0,26	22,06 ± 0,27
CQO (mg/L)	27,25 ± 4,86	16,09 ± 6,30	14,37 ± 5,18	17,84 ± 4,76
N-NH ₄ (mg/L)	4,63 ± 1,91	2,65 ± 1,16	2,16 ± 1,51	0,72 ± 0,35
N-NO ₃ (mg/L)	1,25 ± 0,46	⁵⁾	⁵⁾	⁵⁾
P-PO ₄ (mg/L)	0,99 ± 0,38	0,70 ± 0,37	0,69 ± 0,44	0,54 ± 0,88
CT (NMP/100 mL)	6,47x10 ³ ± 4,17x10 ³	1,25x10 ³ ± 6,02x10 ²	3,18x10 ² ± 3,10x10 ²	3,50x10 ² ± 4,63x10 ²
CF (NMP/100 mL)	1,03x10 ³ ± 4,02x10 ²	1,82x10 ² ± 1,43x10 ²	7,00x10 ¹ ± 1,17x10 ²	1,00x10 ¹ ± 1,96x10 ¹
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	2,74x10 ² ± 1,15x10 ²	2,50x10 ¹ ± 3,21x10 ¹	0,00	0,00

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 6 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

²⁾ 10 (CQO); 6 (N-NH₄); 6 (P-PO₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

³⁾ 9 (CQO); 4 (N-NH₄); 5 (P-PO₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

⁴⁾ 7 (CQO); 3 (N-NH₄); 4 (N-NO₃); 3 (P-PO₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

⁵⁾ Valores não apresentados, uma vez que a remoção nas tomas P1, P2 e BE, não foi significativa.

³⁰ Nas Figuras 5.187 a 5.189, os valores obtidos em NMP/100 mL, foram transformados em Log₁₀ (von Sperling, 2001);

³¹ Não são apresentados resultados para o nitrato, uma vez que a remoção deste parâmetro não foi significativa.

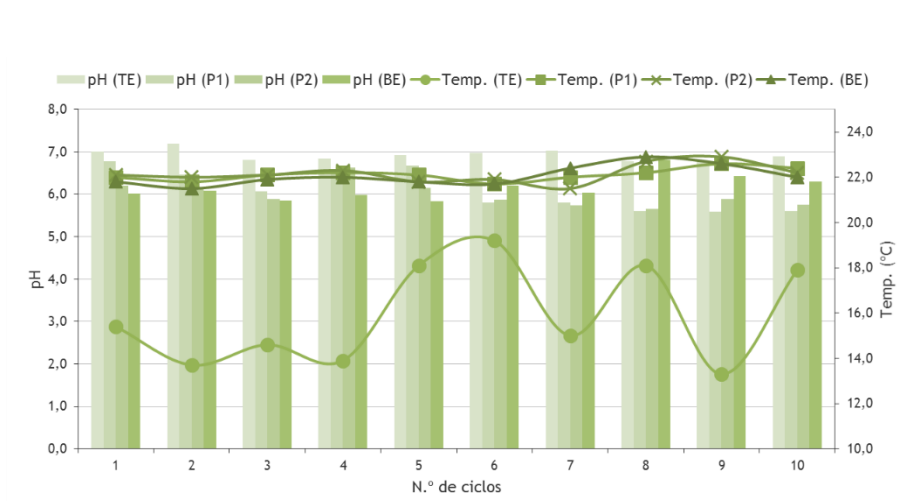


Figura 5.183: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série VI.1)

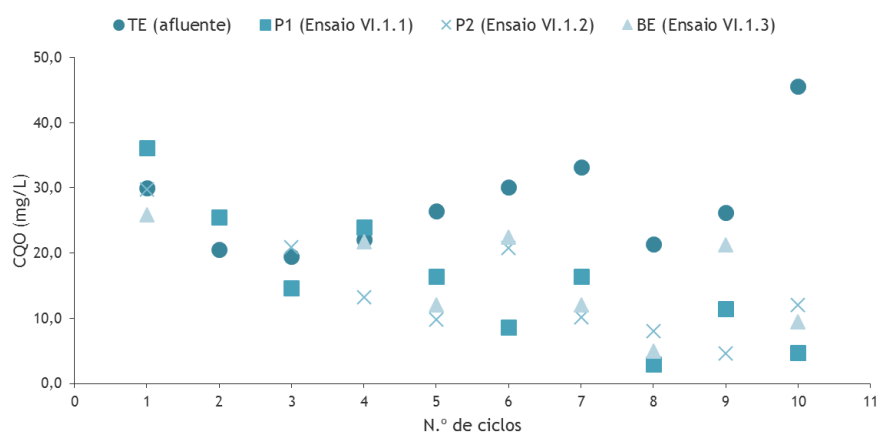


Figura 5.184: Variação de CQO ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)

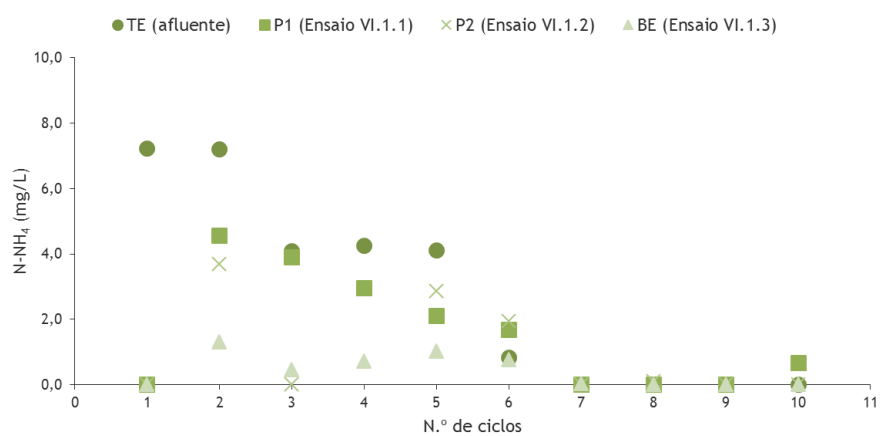


Figura 5.185: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)

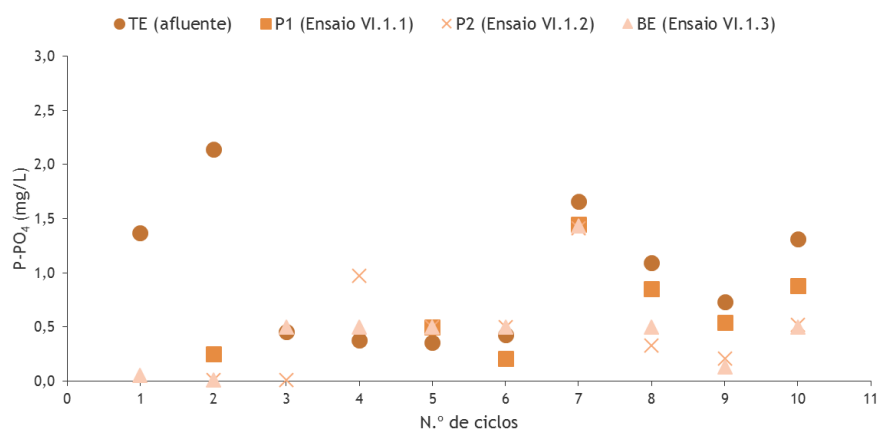


Figura 5.186: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)

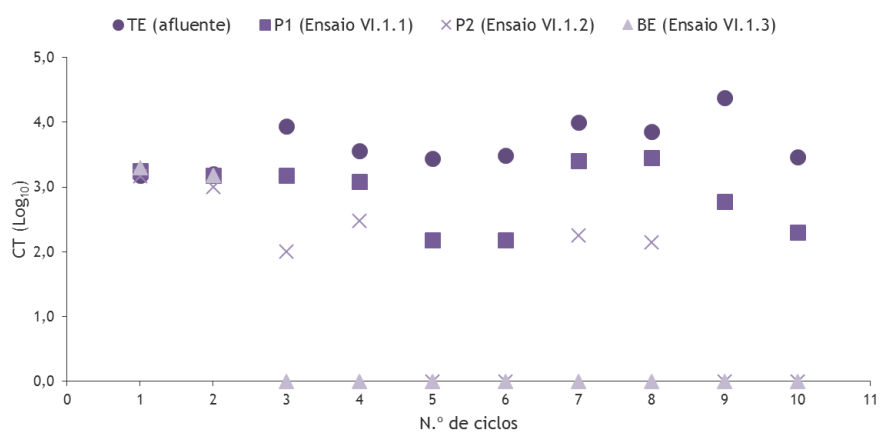


Figura 5.187: Variação de Coliformes Totais ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)

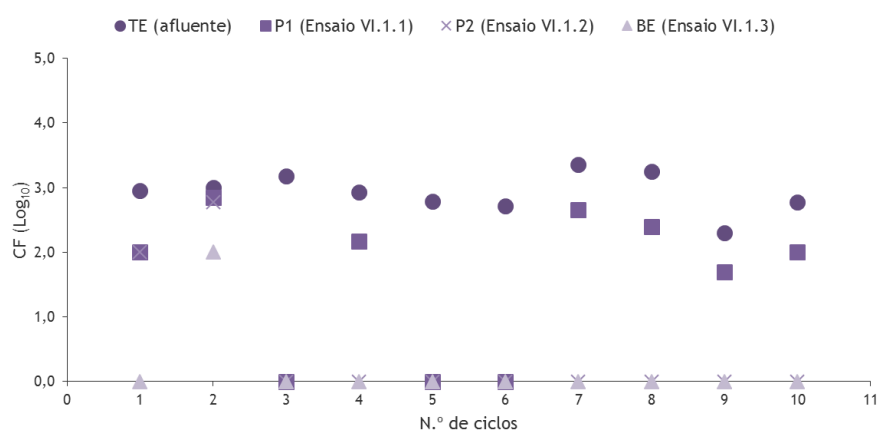


Figura 5.188: Variação de Coliformes Fecais ao longo dos ensaios com solo (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3)

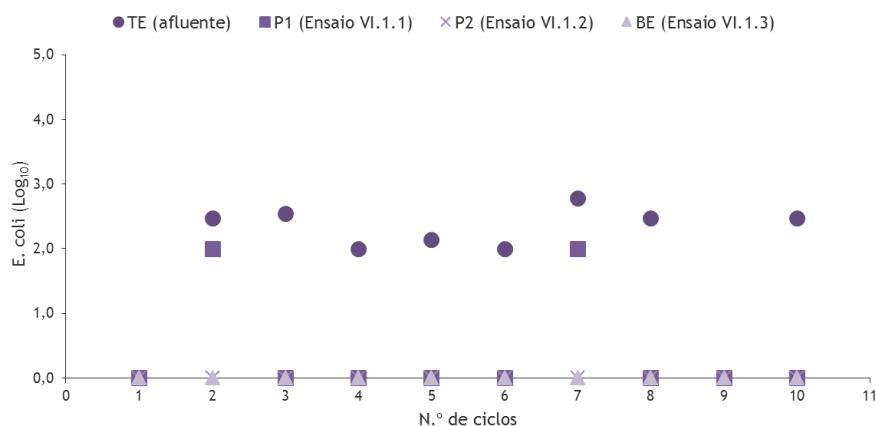


Figura 5.189: Variação de *E. coli* ao longo dos ensaios com solo (Ensaios VI.1.1 a VI.1.3)

Da análise da Tabela 5.50 e Figura 5.183, na generalidade verificou-se uma descida do pH do TE (6,67 - 7,18) para o P1 (5,59 - 6,77), P2 (5,74 - 6,62) e BE (5,83 - 6,81). A temperatura, nos vários pontos de amostragem, isto é, em TE (15,92°C), P1 (22,11°C), P2 (22,15°C) e BE (22,06°C) registou uma subida do afluente para os restantes pontos de medição, uma vez que o afluente era colocado numa arca refrigeradora, para não se alterar.

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica no solo (Figura 5.184) ocorreu ao longo de todo o ensaio. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 18,16 mg CQO/L, 15,83 mg CQO/L e 12,69 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 5,38 mg, 14,08 mg e 18,80 mg, em média, respetivamente e eficiências de remoção (ER) de 59,51%, 52,85% e 36,76%, em média, respetivamente. De referir, que houve uma tendência inversa de remoção, em relação aos outros ensaios, visto a ER diminuir para o troço (TE-BE). No 8º ciclo (BE), a concentração de CQO esteve abaixo do limite de deteção (< 5,00 mg CQO/L). No entanto, a remoção carbonácea no solo terá ocorrido, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

A remoção de amónio no solo (Figura 5.185) ocorreu ao longo de todo o ensaio, e relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NH₄, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 1,54 mg N-NH₄/L, 2,39 mg N-NH₄/L e 3,25 mg N-NH₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,46 mg, 2,12 mg e 4,81 mg, em média, respetivamente e ER de 30,16%, 39,63% e 67,17%, em média, respetivamente. De referir que no 1º ciclo (P1, P2 e BE), no 3º ciclo (P2), no 7º ciclo (TE, P1 e P2), no 8º ciclo (TE, P1 e BE), no 9º ciclo (TE, P1, P2 e BE) e no 10º ciclo (TE, P2 e BE), a concentração de N-NH₄ esteve abaixo do limite de deteção (< 0,015 mg N-NH₄/L). A remoção de amónio no solo terá ocorrido, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

Em relação ao fosfato (Figura 5.186), a sua remoção no solo ocorreu ao longo de todo o ensaio e no refere à remoção em concentração (ΔC) de $P-PO_4$, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,53 mg $P-PO_4/L$, 0,58 mg $P-PO_4/L$ e 0,72 mg $P-PO_4/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,16 mg, 0,52 mg e 1,06 mg, em média, respetivamente e ER de 38,90%, 54,12% e 64,05%, em média, respetivamente. De referir que no 2º e 3º ciclos (P2 e BE), no 4º ciclo (BE), no 5º ciclo (P1, P2 e BE), no 6º ciclo (P2 e BE) e no 8º e 10º ciclos (BE), a concentração de $P-PO_4$ esteve abaixo do limite de deteção ($< 0,50$ mg $P-PO_4/L$). A remoção de fosfato no solo terá ocorrido, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

Relativamente aos parâmetros microbiológicos, verificaram-se eficiências de remoção³² de coliformes totais (Figura 5.187) de 0,84 log (TE-P1), 2,14 log (TE-P2) e 3,35 log (TE-BE), eficiências de remoção de coliformes fecais (Figura 5.188) de 1,35 log (TE-P1), 2,45 log (TE-P2) e 2,73 (TE-BE) e eficiências de remoção de *E. coli* de 1,86 log (TE-P1), 2,36 log (TE-P2) e 2,36 log (TE-BE) (Figura 5.189).

5.6.4.2. Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia

Para melhor se perceber a influência do fino do solo, na remoção biológica de poluentes e patogénicos, apresenta-se uma análise comparativa com os resultados do solo (analisado no *Ponto 5.6.4.1*). Inclui-se ainda a análise de resultados obtidos com areia.

Os resultados globais para os ensaios realizados com o fino do solo (Série VI.2) e areia (Série VI.3) são apresentados nas Tabelas IV.3.9 a IV.3.16 e IV.3.17 a IV.3.24 do Anexo IV, respetivamente. A variação de CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$, em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados nas Tabelas 5.51 e 5.52, respetivamente, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.190 e 5.191 apresenta-se a variação de pH e temperatura para o fino do solo e areia, respetivamente, apresentando as Figuras 5.192 a 5.195 e 5.196 e 5.197, referentes ao fino do solo e areia³³, respetivamente, a variação de CQO, $N-NH_4$, $N-NO_3$ e $P-PO_4$ ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

³² A eficiência de remoção traduz-se através da diferença logarítmica entre a concentração no afluente e a concentração no efluente (Galvão, 2009);

³³ Na areia, não são apresentados resultados para o nitrato e fosfato, dado que a remoção destes parâmetros não foi significativa.

Tabela 5.51: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental VI, Série VI.2

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,78 - 7,18	4,15 - 7,15	5,86 - 6,55	6,41 - 7,49
Temp. (°C)	15,92 ± 1,35	22,73 ± 0,46	22,28 ± 0,23	21,97 ± 0,41
CQO (mg/L)	27,52 ± 4,86	26,50 ± 9,28	24,32 ± 8,06	18,13 ± 6,56
N-NH ₄ (mg/L)	4,63 ± 1,91	1,27 ± 1,16	1,18 ± 0,60	1,07 ± 0,61
N-NO ₃ (mg/L)	1,25 ± 0,51	0,44 ± 0,27	0,44 ± 0,22	0,29 ± 0,29
P-PO ₄ (mg/L)	0,99 ± 0,41	0,45 ± 0,46	0,27 ± 0,32	0,26 ± 0,42
CT (NMP/100 mL)	6,47x10 ³ ± 4,17x10 ³	5)	5)	2,12x10 ² ± 1,85x10 ²
CF (NMP/100 mL)	1,03x10 ³ ± 4,02x10 ²	5)	5)	2,50x10 ¹ ± 3,35x10 ¹
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	2,47x10 ² ± 1,15x10 ²	5)	5)	0,00

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 6 (N-NH₄); 9 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

²⁾ 3 (CQO); 4 (N-NH₄); 6 (N-NO₃); 4 (P-PO₄); na toma P1, nos três primeiros ciclos, e no 6º ciclo, não houve amostra suficiente para registrar os valores de pH e temperatura;

³⁾ 6 (CQO); 6 (N-NH₄); 8 (N-NO₃); 4 (P-PO₄);

⁴⁾ 7 (CQO); 7 (N-NH₄); 4 (N-NO₃); 2 (P-PO₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

⁵⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para determinar os parâmetros CT, CF e *E. coli* nas tomas P1 e P2.

Tabela 5.52: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental VI, Série VI.3

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	6,78 - 7,18	6,06 - 6,98	5,85 - 6,71	5,81 - 6,65
Temp. (°C)	15,92 ± 1,35	22,07 ± 0,15	22,08 ± 0,27	22,01 ± 0,22
CQO (mg/L)	27,52 ± 4,86	22,63 ± 5,13	19,85 ± 4,61	25,40 ± 4,28
N-NH ₄ (mg/L)	4,63 ± 1,91	1,46 ± 1,25	0,55 ± 0,72	0,49 ± 0,52
N-NO ₃ (mg/L)	1,25 ± 0,46	5)	5)	5)
P-PO ₄ (mg/L)	0,99 ± 0,38	5)	5)	5)
CT (NMP/100 mL)	6,47x10 ³ ± 4,17x10 ³	7,23x10 ³ ± 4,5x10 ³	5,84x10 ³ ± 3,64x10 ³	5,53x10 ³ ± 2,90x10 ³
CF (NMP/100 mL)	1,03x10 ³ ± 4,02x10 ²	1,02x10 ³ ± 4,67x10 ²	9,50x10 ² ± 3,93x10 ²	9,07x10 ² ± 3,84x10 ²
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	2,74x10 ² ± 1,15x10 ²	2,27x10 ² ± 1,07x10 ²	2,34x10 ² ± 1,16x10 ²	2,36x10 ² ± 1,04x10 ²

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 6 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

²⁾ 10 (CQO); 8 (N-NH₄); 8 (CT); 8 (CF); 7 (*E. coli*);

³⁾ 6 (CQO); 5 (N-NH₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

⁴⁾ 7 (CQO); 6 (N-NH₄); 10 (CT); 10 (CF); 8 (*E. coli*);

⁵⁾ Valores não apresentados, uma vez que a remoção nas tomas P1, P2 e BE, não foi significativa.

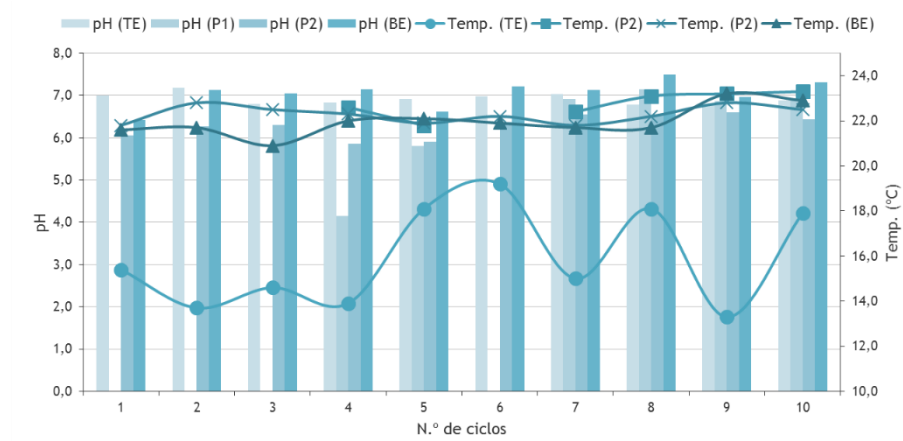


Figura 5.190: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com o fino do solo (Série VI.2)

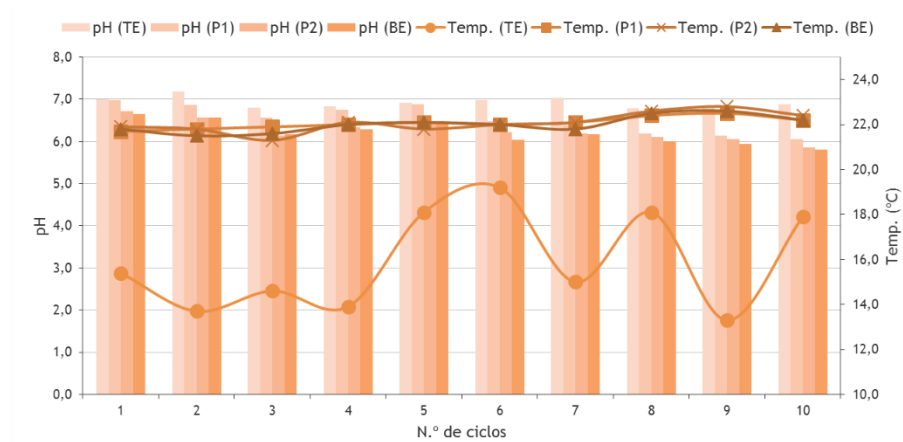


Figura 5.191: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série VI.3)

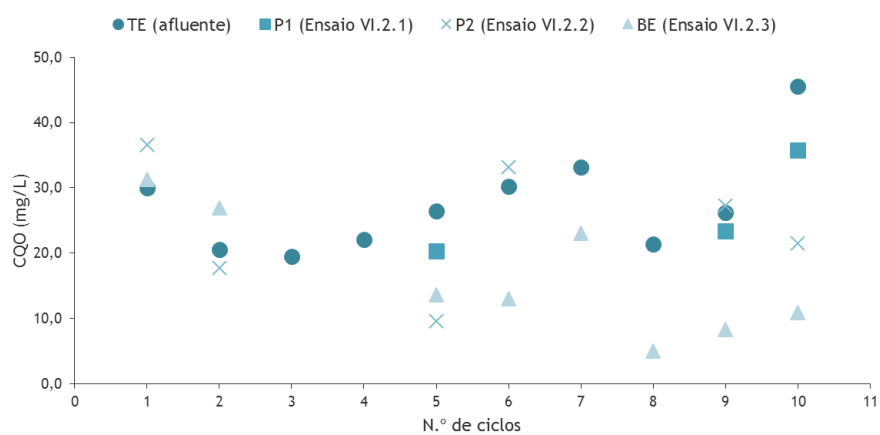


Figura 5.192: Variação de CQO ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaios VI.2.1 a VI.2.3)

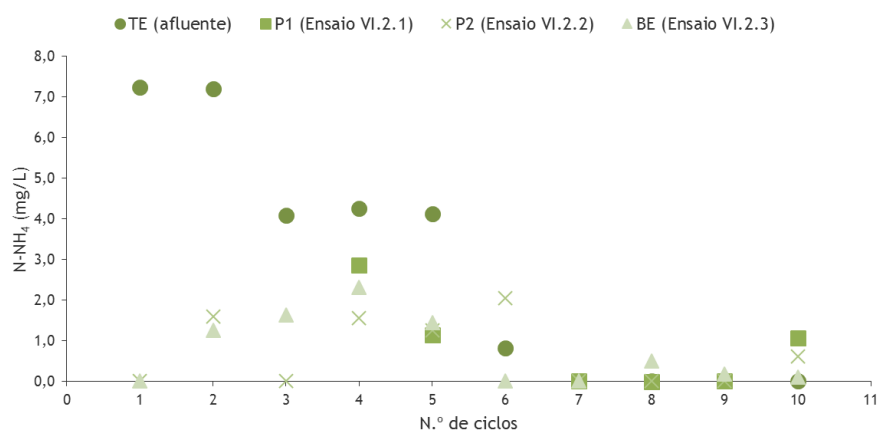


Figura 5.193: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3)

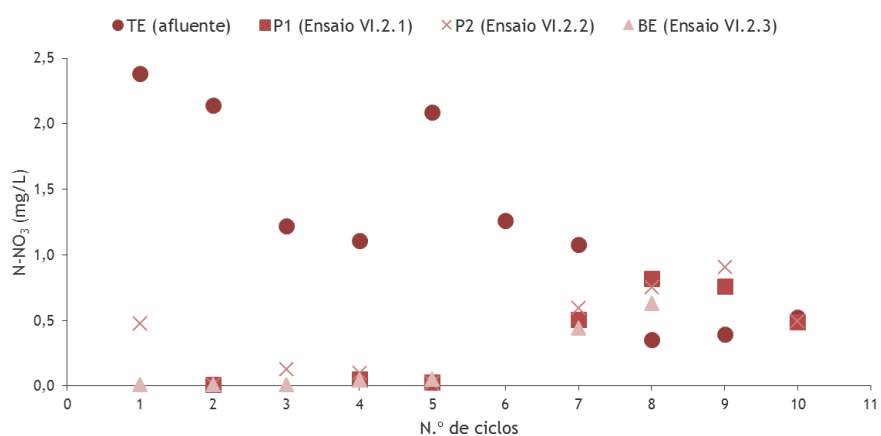


Figura 5.194: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3)

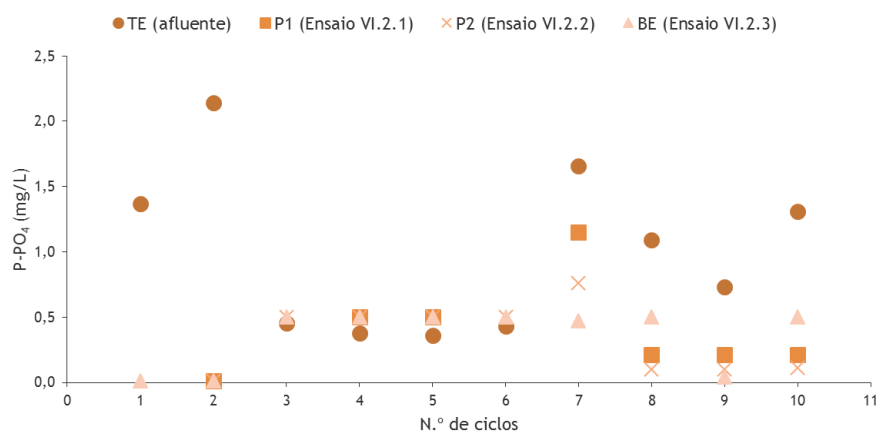


Figura 5.195: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3)

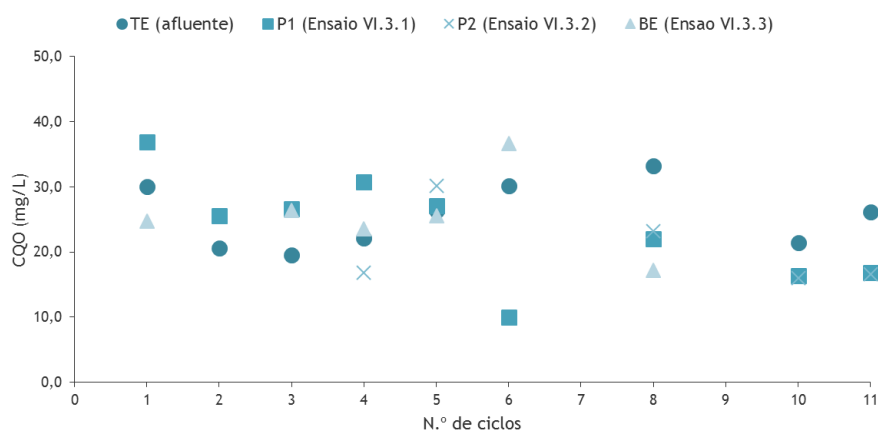


Figura 5.196: Variação de CQO ao longo dos ensaios com areia (Ensaios VI.3.1 a VI.3.3)

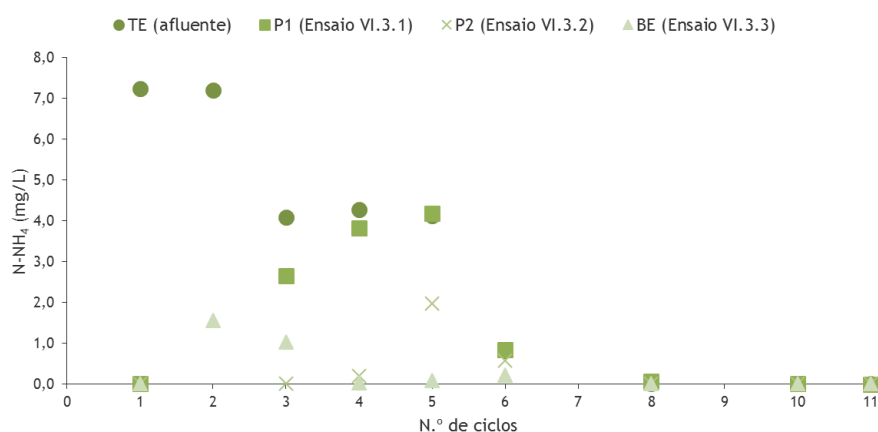


Figura 5.197: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaios VI.3.1 a VI.3.3)

Da análise da Tabela 5.51 e Figura 5.190, para o fino do solo, na generalidade verificou-se uma descida do pH do TE (6,78 - 7,18) para o P1 (4,15 - 7,15), P2 (5,86 - 6,55), registando-se uma subida em BE (6,41 - 7,49). A temperatura, nos vários pontos de amostragem, isto é, em TE (15,92°C), P1 (22,73°C), P2 (22,28°C) e BE (21,97°C) foi semelhante ao descrito para o solo. Analisando a Tabela 5.52 e Figura 5.191, para a areia, verifica-se também no geral uma descida do pH do TE (6,78 - 7,18), para o P1 (6,06 - 6,98), P2 (5,85 - 6,71) e BE (5,81 - 6,65), e em relação à temperatura, ou seja, TE (15,92), P1 (22,07), P2 (22,08) e BE (22,01), verifica-se uma situação semelhante à verificada para os outros dois materiais de enchimento.

Os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica (Figura 5.192) no fino do solo, ocorreu ao longo de todo o ensaio, como também se verificou no solo. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 6,23 mg CQO/L, 14,60 mg CQO/L e 18,57 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 2,30 mg, 16,18 mg e 34,30

mg, em média, respetivamente e ER de 18,43%, 43,52% e 56,15%, em média, respetivamente. No 8º ciclo (BE), a concentração de CQO esteve abaixo do limite de deteção (< 5,00 mg CQO/L). A remoção carbonácea terá ocorrido, tal como no solo, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

No que refere à areia, os resultados mostram que a remoção de matéria orgânica (Figura 5.196) foi relativamente baixa. Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 14,25 mg CQO/L, 11,92 mg CQO/L e 10,98 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 4,50 mg, 11,28 mg e 17,32 mg, em média, respetivamente e ER de 40,52%, 36,05% e 29,18%, em média, respetivamente. Ou seja, verificou-se uma tendência inversa, uma vez que se verifica uma menor remoção no troço (TE-BE). Tal como nos outros dois materiais de enchimento, a remoção carbonácea terá ocorrido, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

A remoção de amónio no fino do solo (Figura 5.193) ocorreu ao longo de todo o ensaio, e relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NH₄, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 2,19 mg N-NH₄/L, 3,73 mg N-NH₄/L e 3,26 mg N-NH₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,81 mg, 4,13 mg e 6,02 mg, em média, respetivamente e ER de 52,55%, 70,23% e 63,29%, em média, respetivamente. No 1º ciclo (P2 e BE), 3º ciclo (P2), 6º ciclo (BE), 7º ciclo (TE, P1, P2 e BE), 8º ciclo (TE), 9º ciclo (TE, P1 e P2) e 10º ciclo (TE), a concentração de amónio esteve abaixo do limite de deteção (< 0,015 mg N-NH₄/L). Tal como no solo, a remoção de amónio terá ocorrido, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

Em relação à areia, a remoção de amónio (Figura 5.197) ocorreu ao longo de todo o ensaio, e relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NH₄, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de (0,94 mg N-NH₄/L, 2,16 mg N-NH₄/L e 3,52 mg N-NH₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,30 mg, 2,05 mg e 5,56 mg, em média, respetivamente e ER de 22,76%, 59,77% e 84,97%, em média, respetivamente. No 1º ciclo (P1, P2 e BE), 3º ciclo (P2), 7º e 8º ciclos (TE, P2 e BE), 9º ciclo (TE) e 10º ciclo (TE e BE), a concentração de amónio esteve abaixo do limite de deteção (< 0,015 mg N-NH₄/L). Tal como nos outros dois materiais de enchimento, a remoção de amónio terá ocorrido, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

No que refere ao nitrato (Figura 5.194), a sua remoção no fino do solo foi significativa e em relação à remoção em concentração (ΔC) de N-NO₃, ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 0,93 mg N-NO₃/L, 1,10 mg N-NO₃/L e 1,25 mg N-NO₃/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,34 mg, 1,22 mg e 2,30 mg, em média, respetivamente e ER de 63,46%, 68,18% e 84,07%, em média,

respetivamente. No 1º ciclo (BE), 2º ciclo (P1, P2 e BE) e 3º ciclo (BE), a concentração de nitrato esteve abaixo do limite de deteção ($< 0,01 \text{ mg N-NO}_3/\text{L}$). A remoção de nitrato terá ocorrido, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

Em relação ao fosfato (Figura 5.195), a sua remoção no fino do solo também foi significativa e no refere à remoção em concentração (ΔC) de P-PO_4 , ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de $0,75 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$, $0,93 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$ e $0,94 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de $0,28 \text{ mg}$, $1,03 \text{ mg}$ e $1,74 \text{ mg}$, em média, respetivamente e ER de $66,70\%$, $80,76\%$ e $83,12\%$, em média, respetivamente. No 1º ciclo (BE) e 2º ciclo (P1, P2 e BE), a concentração de P-PO_4 esteve abaixo do limite de deteção ($< 0,01 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$) e no 3º ciclo (P2 e BE), 4º e 5º ciclos (P1, P2 e BE), 6º ciclo (P2 e BE) e 8º e 10º ciclos (BE), a concentração de P-PO_4 esteve abaixo do limite de deteção ($< 0,50 \text{ mg P-PO}_4/\text{L}$). Tal como no solo, a remoção de fosfato terá ocorrido, por mecanismos idênticos aos dos ensaios realizados com efluente sintético.

Relativamente aos parâmetros microbiológicos, verificaram-se eficiências de remoção de coliformes totais no fino do solo de $2,04 \text{ log}$ (TE-BE), eficiências de remoção de coliformes fecais de $2,51 \text{ log}$ (TE-BE) e eficiências de remoção de *E. coli* de $2,36 \text{ log}$ (TE-BE). Em relação à areia, as eficiências de remoção foram mais baixas, referindo-se eficiências de remoção de coliformes totais de $0,03 \text{ log}$ (TE-P1), $0,06 \text{ log}$ (TE-P2) e $0,06 \text{ log}$ (TE-BE), eficiências de remoção de coliformes fecais de $0,05 \text{ log}$ (TE-P1), $0,12 \text{ log}$ (TE-P2) e $0,17 \text{ log}$ (TE-BE) e eficiências de remoção de *E. coli* de $0,12 \text{ log}$ (TE-B1), $0,27 \text{ log}$ (TE-P2) e $0,24 \text{ log}$ (TE-BE).

Da análise da Figura 5.198, em que se apresenta uma comparação da eficiência de remoção global (TE-BE) de CQO e N-NO_4 com os três materiais de enchimento, conclui-se que o fino do solo é o material que melhor remoção apresenta para o parâmetro CQO. No entanto, para o amónio, verificou-se uma melhor remoção no solo, mas muito próxima do fino do solo. A areia apresenta percentagens mais baixas para ambos os parâmetros.

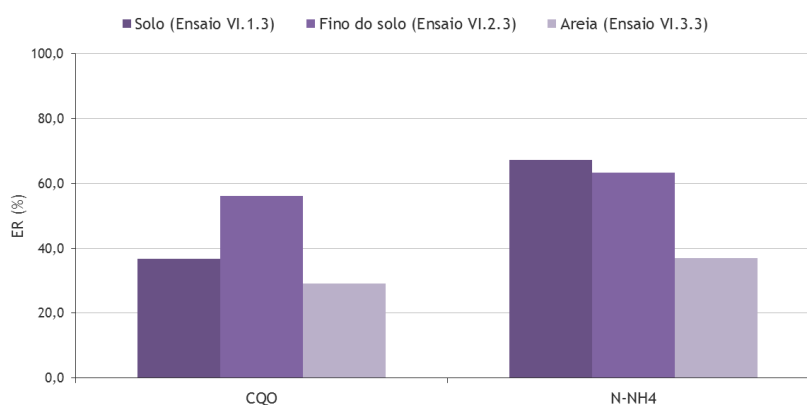


Figura 5.198: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de CQO e N-NO_4 , nos ensaios da Fase VI, com os três materiais de enchimento (Ensaio VI.1.3, VI.2.3 e VI.3.3)

5.6.5. Fase experimental X: Ensaio de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano

5.6.5.1. Ensaio com solo

Os resultados globais para os ensaios realizados com solo (Série X.1) são apresentados nas Tabelas IV.4.1 a IV.4.8 do Anexo IV. A variação de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄, e parâmetros microbiológicos, tais como coliformes totais (CT), coliformes fecais (CF) e *E. coli* em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados na Tabela 5.53, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.199 a 5.206 é apresentada a variação dos referidos parâmetros ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

Embora seja um ensaio em contínuo, as amostras foram recolhidas, em média, a cada 3,5 dias, considerando assim esses 3,5 dias como sendo um ciclo, apresentando os resultados também em ciclos.

Tabela 5.53: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental X, Série X.1

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	7,28 - 7,87	7,32 - 7,94	6,70 - 7,21	6,67 - 7,29
Temp. (°C)	21,82 ± 1,02	21,88 ± 0,81	21,94 ± 0,83	21,54 ± 0,84
CQO (mg/L)	104,01 ± 12,54	96,83 ± 11,14	91,66 ± 39,96	61,58 ± 16,65
N-NH ₄ (mg/L)	68,03 ± 10,31	49,54 ± 8,19	39,70 ± 4,92	20,86 ± 6,86
N-NO ₃ (mg/L)	2,15 ± 0,72	0,98 ± 0,34	0,59 ± 0,40	0,50 ± 0,12
P-PO ₄ (mg/L)	7,89 ± 2,11	4,95 ± 1,70	3,44 ± 1,29	3,05 ± 1,74
CT (NMP/100 mL)	1,73x10 ⁴ ± 4,45x10 ³	1,11x10 ⁴ ± 3,75x10 ³	3,62x10 ³ ± 2,79x10 ³	2,71x10 ² ± 2,48x10 ²
CF (NMP/100 mL)	7,43x10 ³ ± 3,21x10 ³	4,84x10 ³ ± 2,84x10 ³	1,64x10 ³ ± 1,53x10 ³	2,43x10 ² ± 2,13x10 ²
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	1,64x10 ³ ± 1,42x10 ³	6,08x10 ² ± 6,24x10 ²	1,00x10 ² ± 1,60x10 ²	0,00

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 10 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*);

²⁾ 6 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*);

³⁾ 4 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*);

⁴⁾ 8 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*)

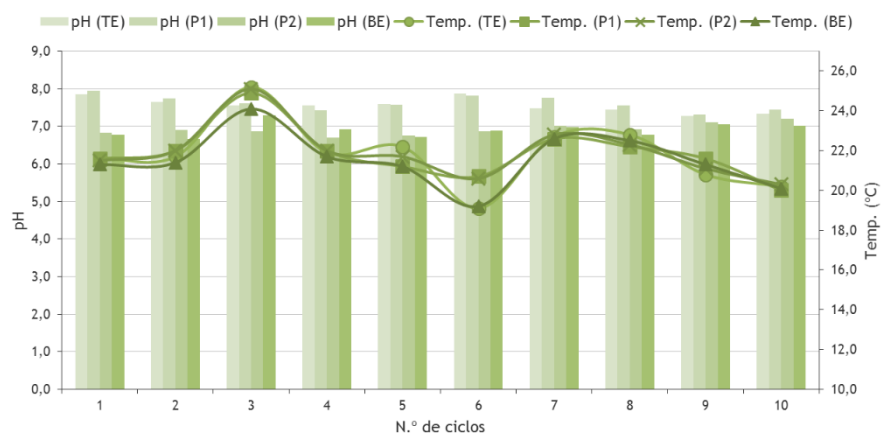


Figura 5.199: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com solo (Série X.1)

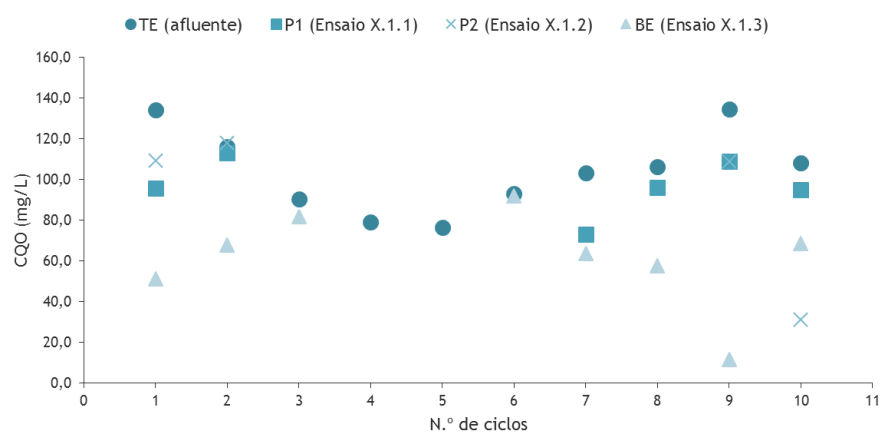


Figura 5.200: Variação de CQO ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)

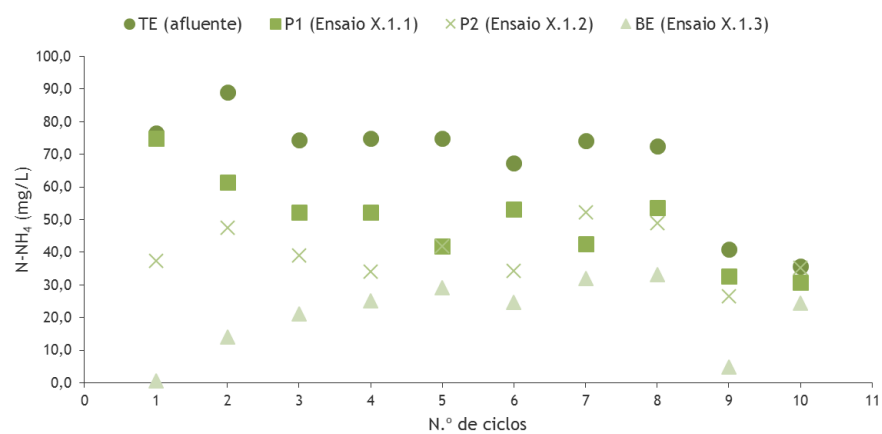


Figura 5.201: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)

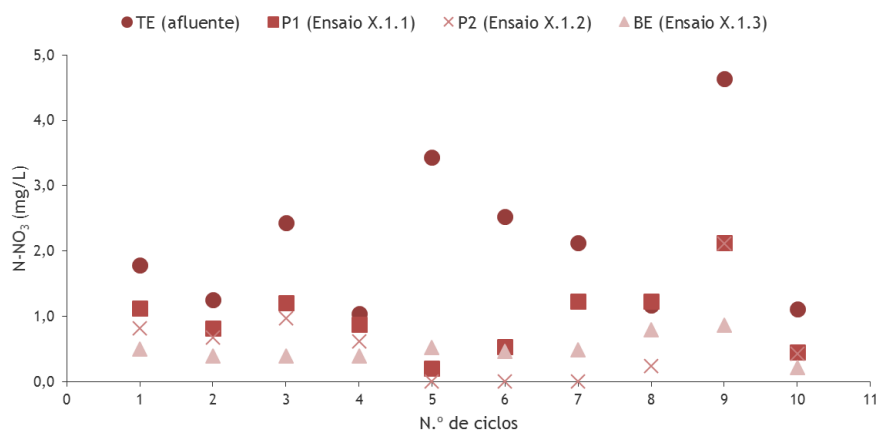


Figura 5.202: Variação de N-NO_3 ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)

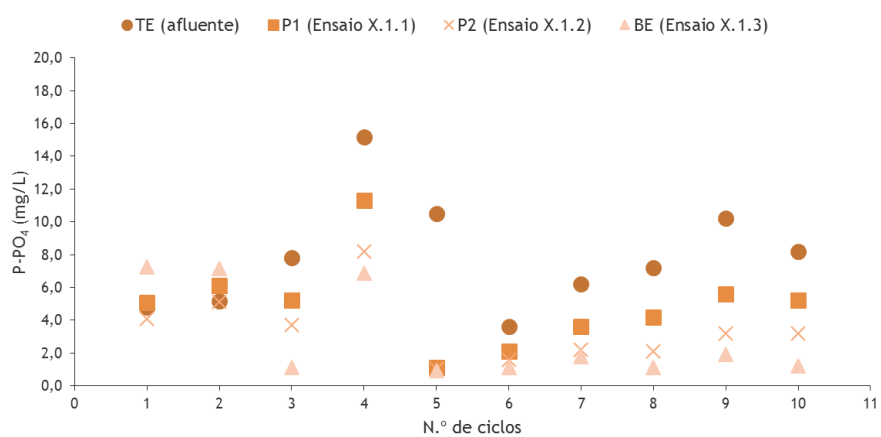


Figura 5.203: Variação de P-PO_4 ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)

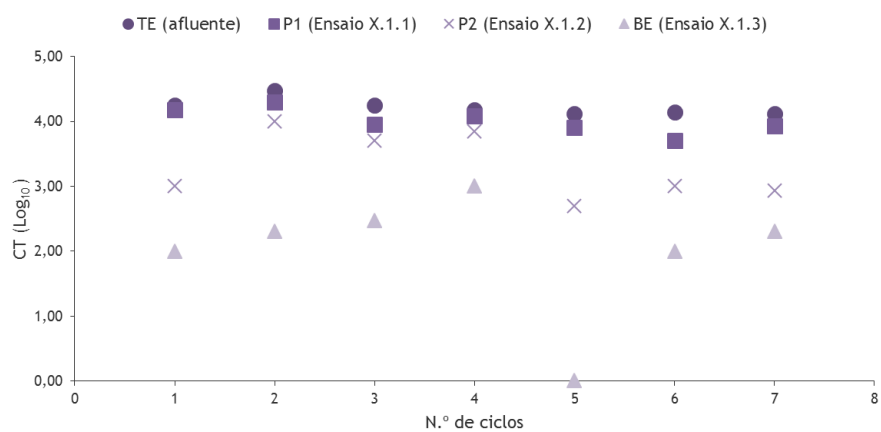


Figura 5.204: Variação de Coliformes Totais ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)

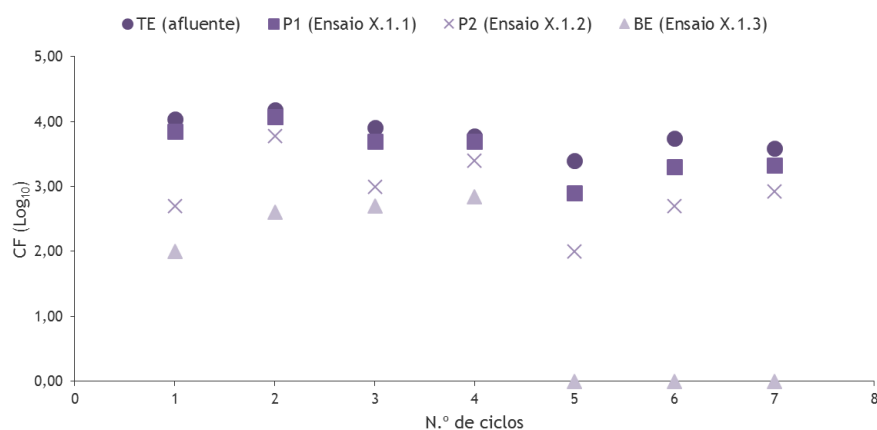


Figura 5.205: Variação de Coliformes Fecais ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)

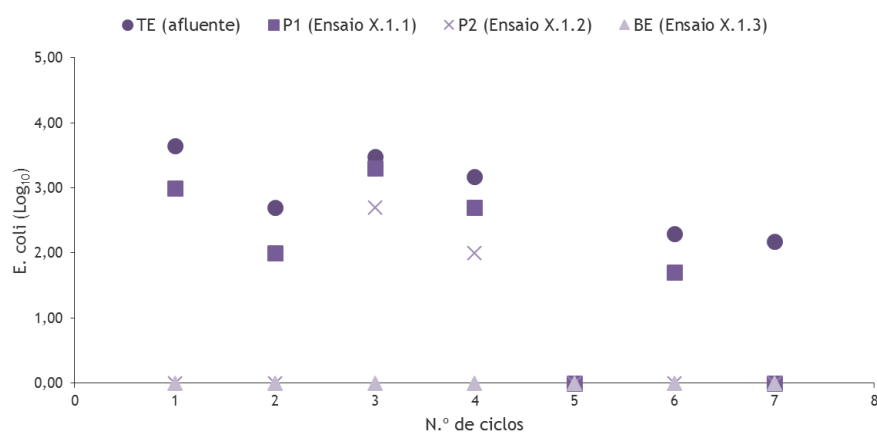


Figura 5.206: Variação de *E. coli* ao longo dos ensaios com solo (Ensaio X.1.1 a X.1.3)

Da análise da Tabela 5.53 e Figura 5.199, verifica-se que o pH aumentou do afluente ou TE (7,28 - 7,87) para P1 (7,32 - 7,94), descendo em P2 (6,70 - 7,21) e BE (6,67 - 7,29). A temperatura, em todos os pontos de amostragem, ou seja, TE (21,82°C), P1 (21,88°C), P2 (21,94°C) e BE (21,54°C) manteve-se praticamente constante ao longo dos ciclos.

Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO no solo (Figura 5.200), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 20,07 mg CQO/L, 42,59 mg CQO/L e 49,00 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 5,95 mg, 37,86 mg e 72,59 mg, em média, respetivamente e ER de 16,87%, 36,38% e 40,87%, em média, respetivamente. A remoção carbonácea no solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos nos ensaios com efluente sintético, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

Em relação à remoção em concentração (ΔC) de $N-NH_4$ no solo (Figura 5.201), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 18,49 mg $N-NH_4/L$, 28,33 mg $N-NH_4/L$ e 47,17 mg $N-NH_4/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 5,48 mg, 25,19 mg e 69,90 mg, em média, respetivamente e ER de 26,09%, 39,13% e 67,76%, em média, respetivamente. A remoção de amónio no solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos nos ensaios com efluente sintético, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

Relativamente à remoção em concentração de nitrato (ΔC) de $N-NO_3$ no solo (Figura 5.202), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 1,31 mg $N-NO_3/L$, 1,57 mg $N-NO_3/L$ e 1,65 mg $N-NO_3/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,39 mg, 1,39 mg e 2,45 mg, em média, respetivamente e ER de 51,89%, 69,62% e 72,60%, em média, respetivamente. A remoção de nitrato no solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos nos ensaios com efluente sintético.

No que refere à remoção em concentração (ΔC) de $P-PO_4$ no solo (Figura 5.203), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 3,83 mg $P-PO_4/L$, 4,45 mg $P-PO_4/L$ e 6,61 mg $P-PO_4/L$, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,13 mg, 3,95 mg e 9,80 mg, em média, respetivamente e ER de 44,48%, 52,52% e 77,90%, em média, respetivamente. A remoção de amónio no solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos nos ensaios com efluente sintético, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental IX).

Relativamente aos parâmetros microbiológicos, verificaram-se eficiências de remoção de coliformes totais (Figura 5.204) de 0,21 log (TE-P1), 0,91 log (TE-P2) e 2,21 log (TE-BE), eficiências de remoção de coliformes fecais (Figura 5.205) de 0,26 log (TE-P1), 0,88 log (TE-P2) e 2,36 (TE-BE) e eficiências de remoção de *E. coli* de 0,80 log (TE-P1), 2,13 log (TE-P2) e 2,91 log (TE-BE) (Figura 5.206). No geral, os valores de eficiências de remoção foram superiores nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI).

5.6.5.2. Análise comparativa de resultados dos ensaios com solo, fino do solo e areia

Tal como nos ensaios da Fase Experimental VI, para melhor se perceber a influência do fino do solo na remoção biológica de poluentes, apresenta-se uma análise comparativa com os resultados do solo (analisado no *Ponto 5.6.5.1*). Inclui-se ainda a análise de resultados obtidos com areia.

Os resultados globais para os ensaios realizados com a componente fina do solo (Série X.2) e areia (Série X.3) são apresentados nas Tabelas IV.4.9 a IV.4.16 e IV.4.17 a IV.4.24 do Anexo IV, respetivamente. A variação de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄, e parâmetros microbiológicos, tais como coliformes totais (CT), coliformes fecais (CF) e *E. coli* em termos médios, no afluente ou topo do enchimento (TE), P1, P2 e efluente ou base do enchimento (BE), são apresentados nas Tabelas 5.54 e 5.55, respetivamente, bem como a variação de pH e temperatura. Nas Figuras 5.207 e 5.208 apresenta-se a variação de pH e temperatura para a componente fina do solo e areia, respetivamente, apresentando as Figuras 5.209 a 5.212 e 5.213 a 5.216, referentes à componente fina do solo e areia, respetivamente, a variação de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄ ao longo dos ciclos de operação, nos pontos de medição mencionados.

Tabela 5.54: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental X, Série X.2

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	7,28 - 7,87	5,67 - 7,44	5,29 - 6,98	6,10 - 6,81
Temp. (°C)	21,82 ± 1,02	22,88 ± 1,12	22,00 ± 0,93	21,91 ± 0,98
CQO (mg/L)	104,01 ± 12,54	60,93 ± 16,34	57,48 ± 11,74	32,24 ± 9,51
N-NH ₄ (mg/L)	68,03 ± 10,31	11,07 ± 10,79	0,23 ± 0,27	0,51 ± 0,14
N-NO ₃ (mg/L)	2,15 ± 0,72	0,30 ± 0,13	0,10 ± 0,05	0,26 ± 0,04
P-PO ₄ (mg/L)	7,89 ± 2,11	3,06 ± 1,30	1,28 ± 0,47	0,66 ± 0,47
CT (NMP/100 mL)	1,73x10 ⁴ ± 4,45x10 ³	⁵⁾	⁵⁾	4,29x10 ¹ ± 3,96x10 ¹
CF (NMP/100 mL)	7,43x10 ³ ± 3,21x10 ³	⁵⁾	⁵⁾	0,00
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	1,64x10 ³ ± 1,42x10 ³	⁵⁾	⁵⁾	0,00

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*);

²⁾ 7 (CQO); 8 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄);

³⁾ 6 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄);

⁴⁾ 10 (CQO); 9 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*);

⁵⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para determinar os parâmetros CT, CF e *E. coli* nas tomas P1 e P2

Tabela 5.55: Resultados médios dos ensaios de biodegradação obtidos na Fase Experimental X, Série X.3

Parâmetro	TE ¹⁾ (afluente)	P1 ²⁾	P2 ³⁾	BE ⁴⁾ (efluente)
pH	7,28 - 7,87	7,31 - 7,78	7,12 - 7,62	7,36 - 7,84
Temp. (°C)	21,28 ± 1,02	21,57 ± 0,84	21,59 ± 0,89	21,51 ± 0,88
CQO (mg/L)	104,01 ± 12,54	91,82 ± 21,19	89,10 ± 31,37	74,41 ± 14,28
N-NH ₄ (mg/L)	68,03 ± 10,31	55,28 ± 10,56	54,43 ± 9,52	53,79 ± 7,56
N-NO ₃ (mg/L)	2,15 ± 0,72	2,00 ± 0,59	1,68 ± 0,57	1,61 ± 0,96
P-PO ₄ (mg/L)	7,89 ± 2,11	6,39 ± 1,50	6,03 ± 1,62	5,34 ± 1,15
CT (NMP/100 mL)	1,73x10 ⁴ ± 4,45x10 ³	1,42x10 ⁴ ± 4,56x10 ³	1,32x10 ⁴ ± 3,18x10 ³	1,26x10 ⁴ ± 2,86x10 ³
CF (NMP/100 mL)	7,43x10 ³ ± 3,21x10 ³	7,11x10 ³ ± 4,07x10 ³	6,01x10 ³ ± 2,88x10 ³	4,14x10 ³ ± 2,27x10 ³
<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)	1,64x10 ³ ± 1,42x10 ³	1,29x10 ³ ± 1,22x10 ³	1,45x10 ³ ± 1,39x10 ³	1,42x10 ³ ± 1,36x10 ³

Considerando um nível de confiança de 95%, para os seguintes tamanhos de amostra:

¹⁾ 10 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*);

²⁾ 6 (CQO); 9 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 9 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*);

³⁾ 4 (CQO); 9 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 9 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*);

⁴⁾ 8 (CQO); 10 (N-NH₄); 10 (N-NO₃); 10 (P-PO₄); 7 (CT); 7 (CF); 6 (*E. coli*)

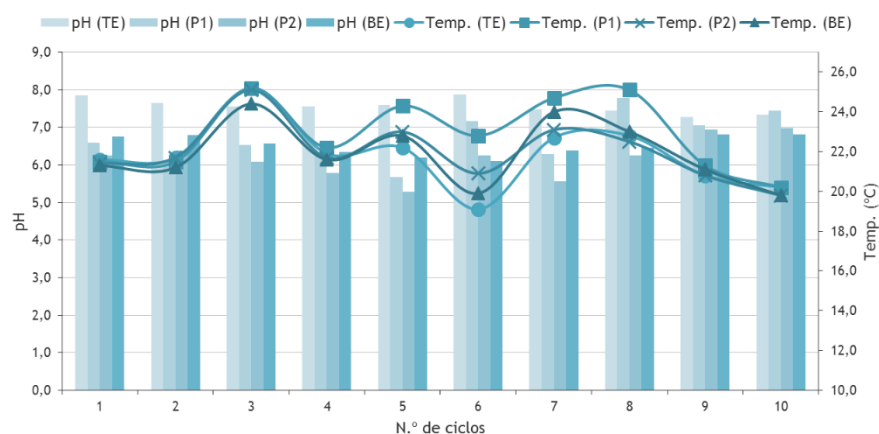


Figura 5.207: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com o fino do solo (Série X.2)

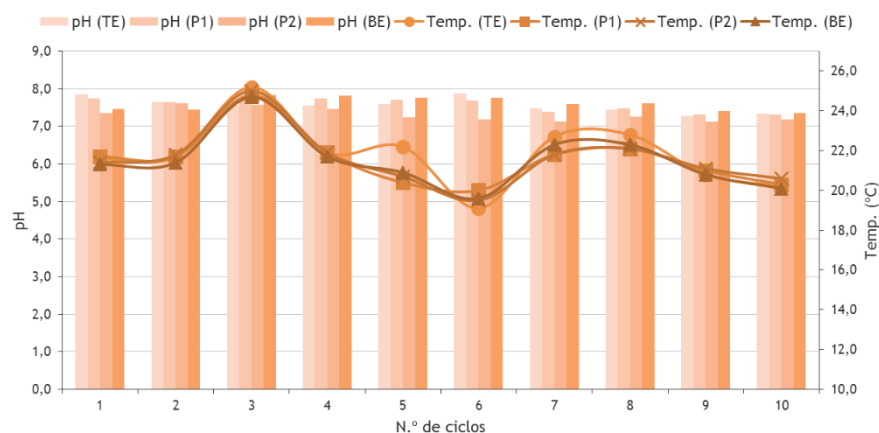


Figura 5.208: Variação de pH e temperatura ao longo dos ensaios com areia (Série X.3)

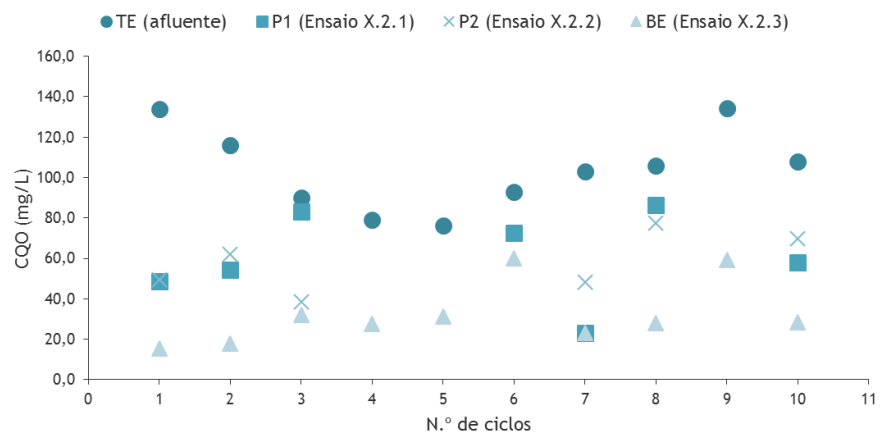


Figura 5.209: Variação de CQO ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio X.2.1 a X.2.3)

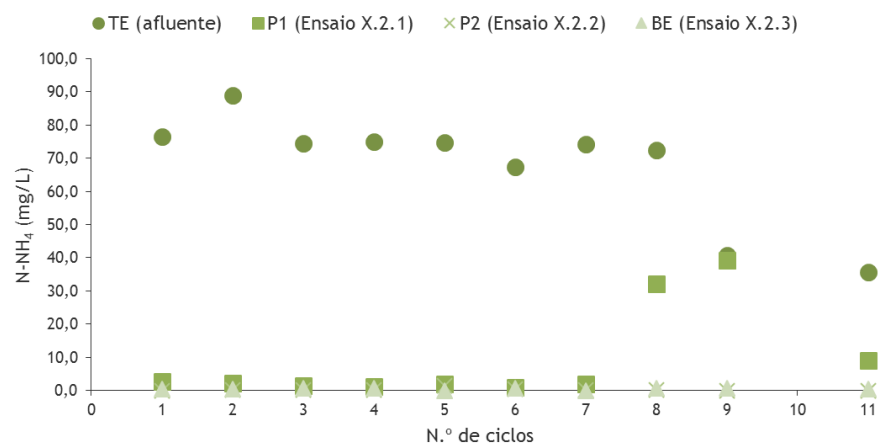


Figura 5.210: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio X.2.1 a X.2.3)

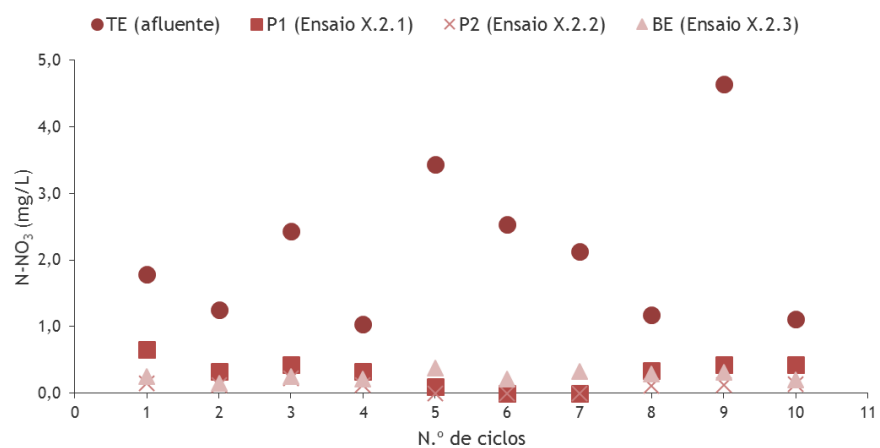


Figura 5.211: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio X.2.1 a X.2.3)

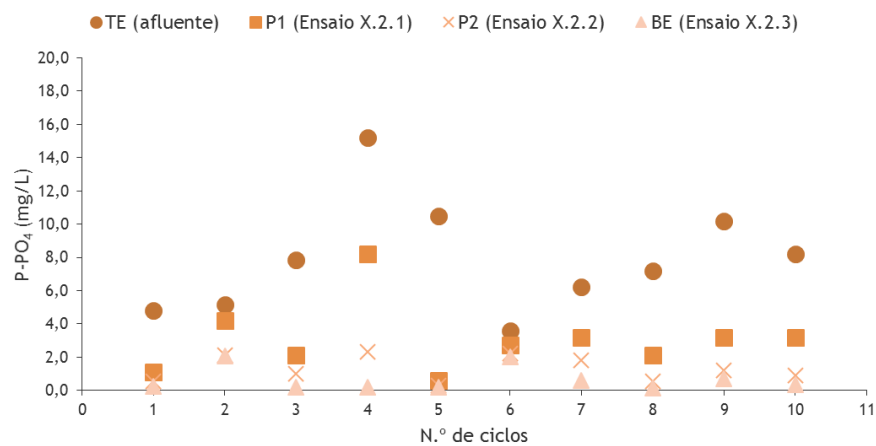


Figura 5.212: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com o fino do solo (Ensaio X.2.1 a X.2.3)

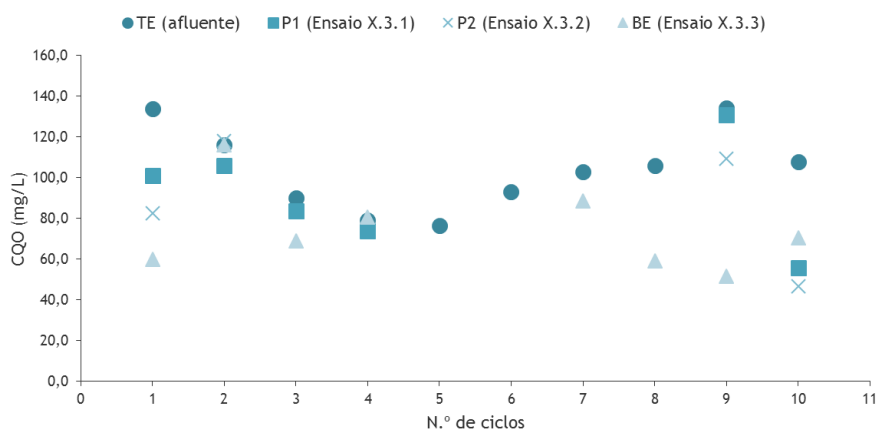


Figura 5.213: Variação de CQO ao longo dos ensaios com areia (Ensaio X.3.1 a X.3.3)

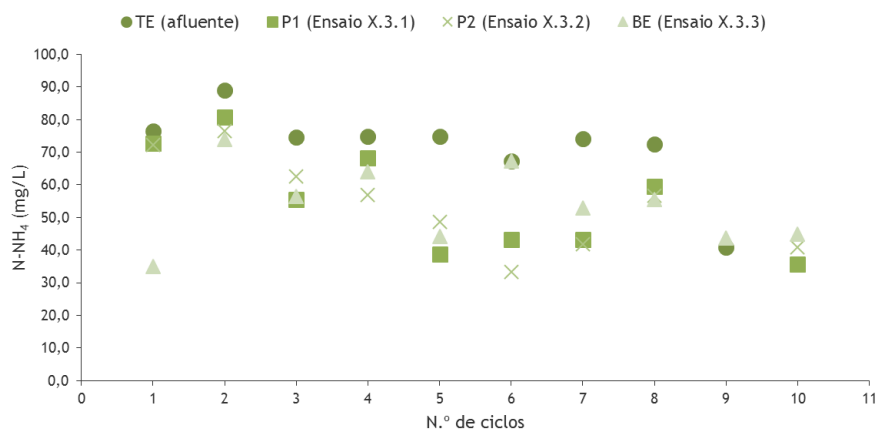


Figura 5.214: Variação de N-NH₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaio X.3.1 a X.3.3)

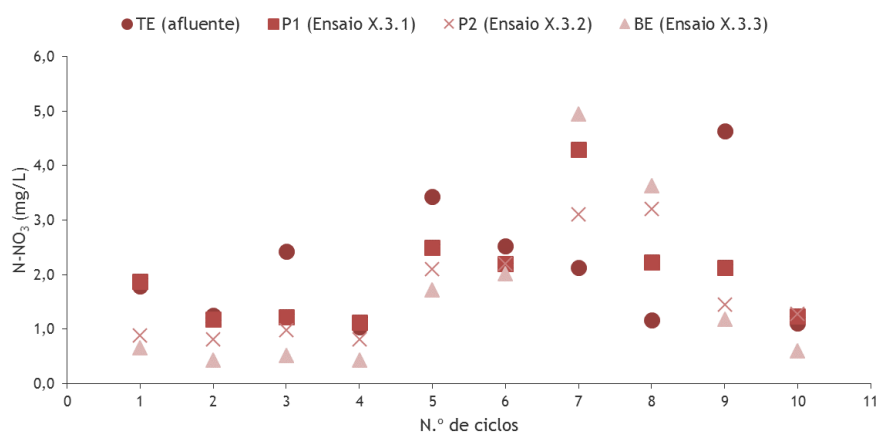


Figura 5.215: Variação de N-NO₃ ao longo dos ensaios com areia (Ensaios X.3.1 a X.3.3)

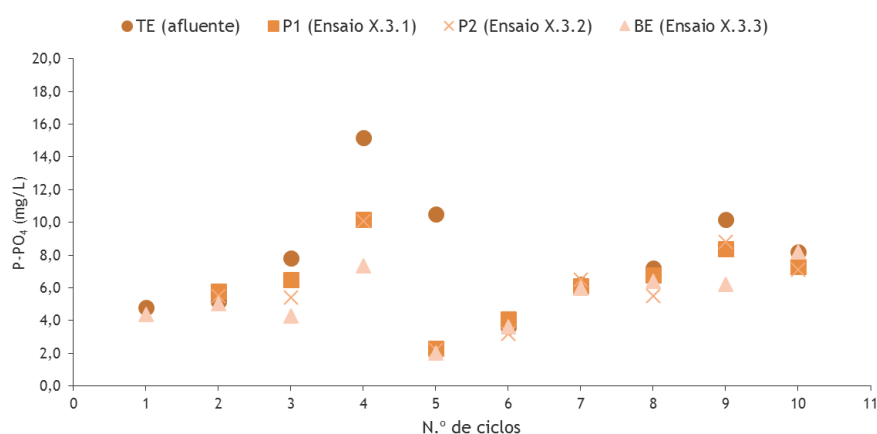


Figura 5.216: Variação de P-PO₄ ao longo dos ensaios com areia (Ensaios X.3.1 a X.3.3)

Da análise da Tabela 5.54 e Figura 5.207, referentes ao fino do solo, o pH diminuiu do afluente ou TE (7,28 - 7,87) para P1 (5,67 - 7,44), P2 (5,29 - 6,98) e BE (6,10 - 6,81). A temperatura, e todos os pontos de amostragem, isto é, TE (21,82°C), P1 (22,88°C), P2 (22,00°C) e BE (21,91°C) manteve-se praticamente constante ao longo dos ciclos. Analisando a Tabela 5.55 e Figura 5.208, referentes à areia, o pH diminuiu ligeiramente do afluente ou TE (7,28 - 7,87) para P1 (7,31 - 7,78), P2 (7,12 - 7,62) e BE (7,36 - 7,84). A temperatura, e todos os pontos de amostragem, ou seja, TE (21,28°C), P1 (21,57°C), P2 (21,59°C) e BE (21,51°C), manteve-se praticamente constante ao longo dos ciclos. No geral, comportamento semelhante foi observado com ensaios em descontinuo.

Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO no fino do solo (Figura 5.209), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 46,24 mg CQO/L, 52,03 mg CQO/L e 71,77 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 17,08 mg, 60,69 mg e 132,58 mg, em média, respetivamente e ER de 41,24%, 49,46% e 67,85%, em média, respetivamente. A remoção carbonácea no fino do solo, terá

ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para o solo, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental X).

Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de CQO na areia (Figura 5.213), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 18,45 mg CQO/L, 46,00 mg CQO/L e 46,15 mg CQO/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 3,68 mg, 33,35 mg e 72,82 mg, em média, respetivamente e ER de 9,94%, 28,63% e 36,25%, em média, respetivamente. A remoção carbonácea na areia, terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para os outros dois materiais de enchimento, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental X).

Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NH₄ no fino do solo (Figura 5.210), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 55,34 mg N-NH₄/L, 67,80 mg N-NH₄/L e 66,77 mg N-NH₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 20,45 mg, 75,14 mg e 123,34 mg, em média, respetivamente e ER de 77,95%, 99,69% e 99,16%, em média, respetivamente. De referir que no 5º ciclo (P1) e (BE), a concentração de N-NH₄ esteve abaixo do limite de deteção (< 2,00 mg N-NH₄/L e < 0,015 mg N-NH₄/L, respetivamente) e no 7º ciclo (P1), a concentração de N-NH₄ esteve abaixo do limite de deteção (< 2,00 mg N-NH₄/L). A remoção de amónio no fino do solo, terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para o solo, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental X).

Em relação à remoção em concentração (ΔC) de N-NH₄ na areia (Figura 5.214), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 15,78 mg N-NH₄/L, 19,35 mg N-NH₄/L e 22,07 mg N-NH₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 4,98 mg, 18,32 mg e 34,83 mg, em média, respetivamente e ER de 21,40%, 26,28% e 29,02%, em média, respetivamente. A remoção de amónio na areia, terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para os outros dois materiais de enchimento, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental X).

Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NO₃ no fino do solo (Figura 5.211), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 1,85 mg N-NO₃/L, 2,05 mg N-NO₃/L e 1,89 mg N-NO₃/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,68 mg, 2,28 mg e 3,50 mg, em média, respetivamente e ER de 80,95%, 93,73% e 85,97%, em média, respetivamente. A remoção de nitrato no fino do solo, terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para o solo, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental X).

Relativamente à remoção em concentração (ΔC) de N-NO₃ na areia (Figura 5.215), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 1,01 mg N-NO₃/L, 1,12 mg

N-NO₃/L e 1,33 mg N-NO₃/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,40 mg, 1,17 mg e 2,10 mg, em média, respetivamente e ER de 36,36%, 46,93% e 57,12%, em média, respetivamente. A remoção de nitrato na areia, terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para os outros dois materiais de enchimento.

No que refere à remoção em concentração (ΔC) de P-PO₄ no fino do solo (Figura 5.212), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 4,83 mg P-PO₄/L, 6,61 mg P-PO₄/L e 7,23 mg P-PO₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 1,78 mg, 7,32 mg e 13,36 mg, em média, respetivamente e ER de 58,26%, 79,74% e 87,21%, em média, respetivamente. A remoção de fosfato no fino do solo terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para o solo, tendo no geral sido observados valores superiores nos ensaios em contínuo (Fase experimental X).

No que refere à remoção em concentração (ΔC) de P-PO₄ na areia (Figura 5.216), ao longo do tempo, verifica-se que nos troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE) foi de 2,53 mg P-PO₄/L, 2,92 mg P-PO₄/L e 3,19 mg P-PO₄/L, em média, respetivamente, a que correspondem remoções mássicas (CM) de 0,80 mg, 2,76 mg e 5,03 mg, em média, respetivamente e ER de 23,41%, 29,37% e 30,42%, em média, respetivamente. A remoção de fosfato na areia, terá ocorrido pelos mesmos mecanismos referidos para os outros dois materiais de enchimento.

Relativamente aos parâmetros microbiológicos, verificaram-se eficiências de remoção de coliformes totais no fino do solo de 3,36 log (TE-BE), eficiências de remoção de coliformes fecais de 3,81 log (TE-BE) e eficiências de remoção de *E. coli* de 2,91 log (TE-BE). Em relação à areia, as eficiências de remoção foram mais baixas, referindo-se eficiências de remoção de coliformes totais de 0,12 log (TE-P1), 0,12 log (TE-P2) e 0,13 log (TE-BE), eficiências de remoção de coliformes fecais de 0,11 log (TE-P1), 0,14 log (TE-P2) e 0,29 log (TE-BE) e eficiências de remoção de *E. coli* de 0,14 log (TE-B1), 0,16 log (TE-P2) e 0,27 log (TE-BE).

Da análise da Figura 5.217, em que se apresenta uma comparação da eficiência de remoção global (TE-BE) de CQO, N-NO₄, N-NO₃ e P-PO₄ com os três materiais de enchimento, conclui-se que o fino do solo é o material que melhor remoção apresenta para os quatro parâmetros analisados, seguido do solo, apresentando a areia uma percentagem mais baixa.

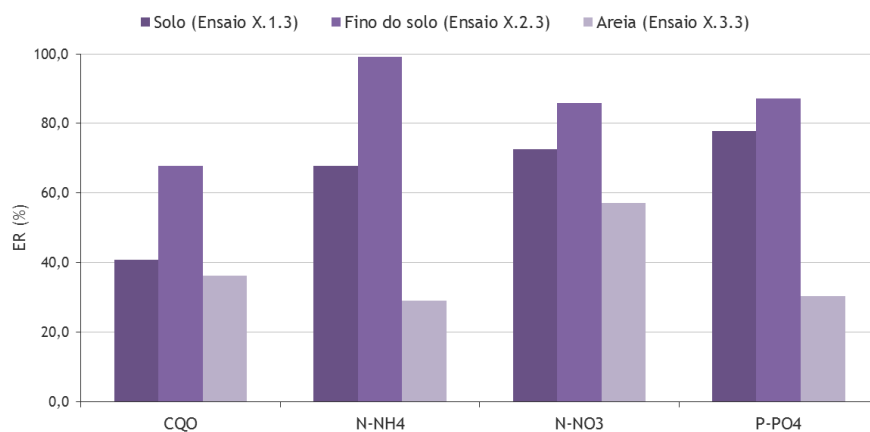


Figura 5.217: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de CQO, N-NH₄, N-NO₃ e P-PO₄ nos ensaios da Fase X, com os três materiais de enchimento (Ensaio X.1.3, X.2.3 e X.3.3)

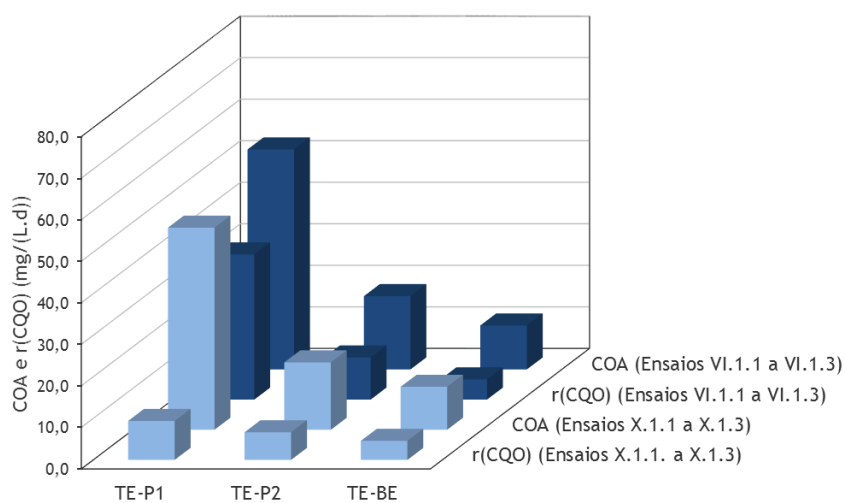
5.6.6. Análise comparativa dos ensaios das Fases experimentais VI e X com os três materiais de enchimento

Para melhor comparar os resultados dos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) e em contínuo (Fase experimental X), calcularam-se, a título exemplificativo, as cargas orgânicas aplicadas (COA), as cargas de azoto aplicadas (CN-NH₄A) e (CN-NO₃A), bem como as cargas de fósforo aplicadas em termos de P-PO₄ (CPA). Foram calculadas multiplicando a concentração afluyente pelo volume (ou caudal) afluyente à coluna, a dividir pelo volume total da coluna, para os troços (TE-P1), (TE-P2) e (TE-BE). As cargas removidas (r(CQO), r(N-NH₄), r(N-NO₃) e r(P-PO₄)) foram calculadas multiplicando a concentração removida (TE-P1, TE-P2 e TE-BE) pelo volume (ou caudal) afluyente à coluna, a dividir pelo volume total da coluna. Os resultados em termos de cargas aplicadas e removidas, bem como as respetivas eficiências de remoção ao longo do filtro para as Séries VI.1 e X.1, são apresentados na Tabela 5.56 e Figuras 5.218 a 5.220.

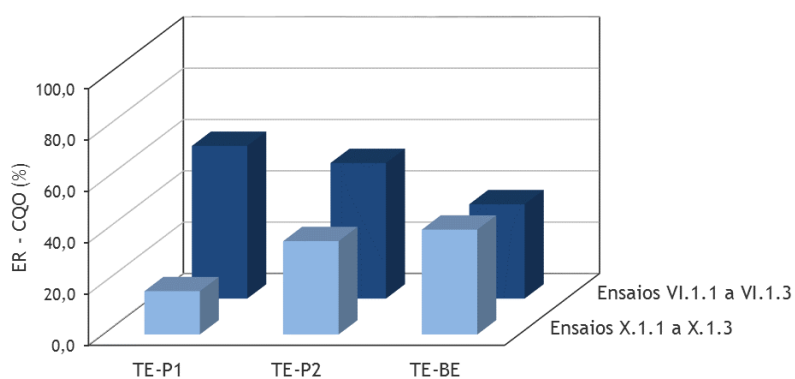
Tabela 5.56: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna de solo (Fases experimentais VI e X, Séries VI.1 e X.1)

Fase experimental	Série	Parâmetro	TE - P1	TE - P2	TE - BE
VI	VI.1	COA (mg CQO/L.d)	52,97 ± 9,36	17,66 ± 3,12	10,59 ± 1,87
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	34,96 ± 16,27	10,16 ± 4,58	4,88 ± 3,55
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	8,91 ± 3,68	1,79 ± 1,18	1,78 ± 0,74
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	2,96 ± 1,99	1,53 ± 1,41	1,25 ± 0,70
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	2,42 ± 0,88	1) ¹⁾	1) ¹⁾
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	1) ¹⁾	1) ¹⁾	1) ¹⁾
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	1,91 ± 0,74	0,64 ± 0,25	0,38 ± 0,15
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	1,02 ± 1,03	0,37 ± 0,16	0,28 ± 0,24
X	X.1	COA (mg CQO/L.d)	48,65 ± 5,86	16,22 ± 1,95	10,34 ± 1,08
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	9,39 ± 5,03	6,64 ± 5,28	5,58 ± 2,54
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	31,82 ± 4,82	10,61 ± 1,61	6,36 ± 0,96
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	8,65 ± 3,18	4,42 ± 1,28	4,41 ± 1,09
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	1,01 ± 0,34	0,34 ± 0,11	0,20 ± 0,07
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	0,61 ± 0,32	0,24 ± 0,10	0,15 ± 0,06
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	3,69 ± 0,99	1,23 ± 0,33	0,74 ± 0,20
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	1,79 ± 0,79	0,69 ± 0,29	0,62 ± 0,15

¹⁾ Valores não apresentados, uma vez que a remoção nas tomas P1, P2 e BE, não foi significativa



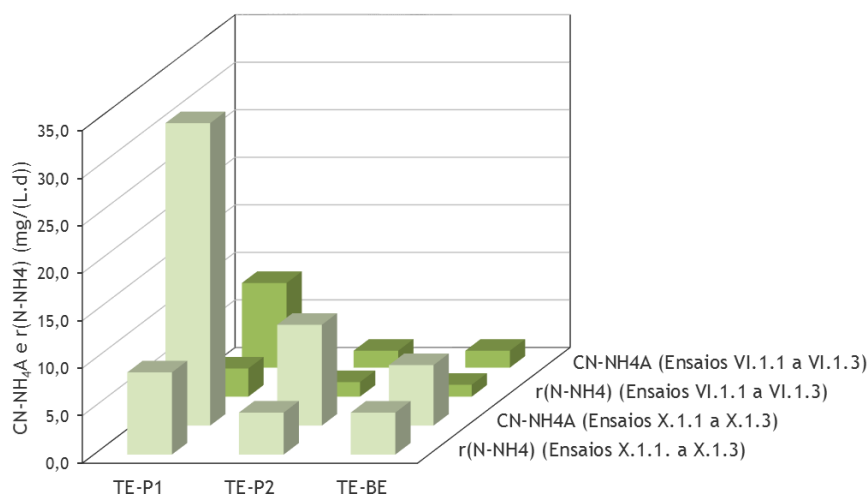
a)



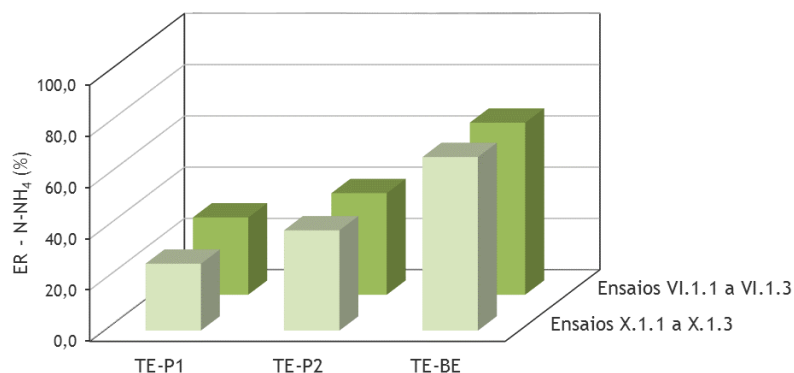
b)

Figura 5.218: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3 e X.1.1 a X.1.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.56 e Figura 5.218 permitem verificar que o valores médios de r(CQO) nos ensaios em descontinuo (Fase experimental VI) foram de 34,96 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 10,16 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 4,88 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 59,51% (TE-P1), 52,85% (TE-P2) e 36,76% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 9,39 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 6,64 mg CQO/(L.d) (TE-P2) 4,58 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 16,87% (TE-P1), 36,38% (TE-P2) e 40,87% (TE-BE) .



a)

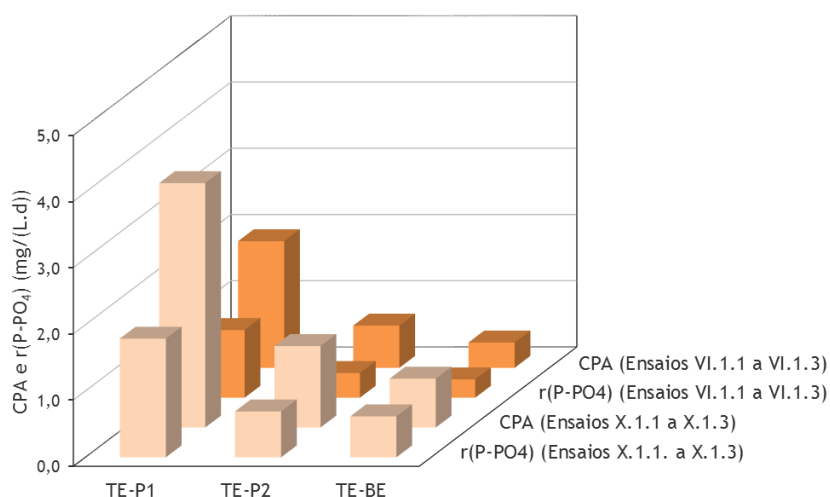


b)

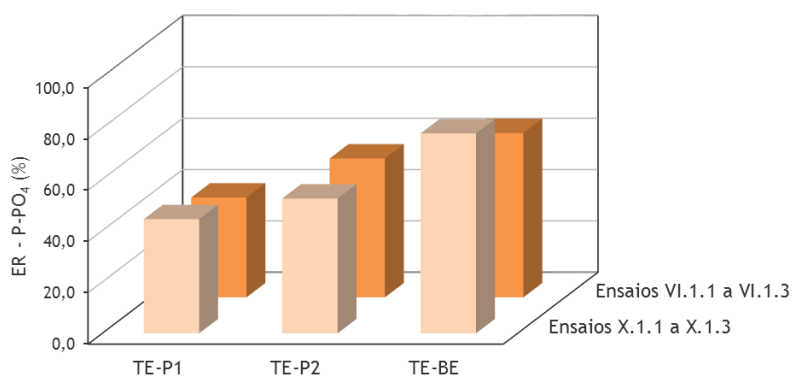
Figura 5.219: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3 e X.1.1 a X.1.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.56 e Figura 5.219, permitem verificar que os valores médios de r(N-NH₄) nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) foram de 2,96 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 1,53 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 1,25 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 30,16% (TE-P1), 39,63% (TE-P2) e 67,17% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 8,65 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 4,42 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 4,41 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 26,09% (TE-P1), 39,13% (TE-P2) e 67,76% (TE-BE).

Em relação ao nitrato, nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) os valores médios de r(N-NO₃) foram de 0,61 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P1), 0,24 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P2) e 0,15 mg N-NO₃/(L.d) (TE-BE), com ER de 51,89% (TE-P1), 69,62% (TE-P2) e 72,60% (TE-BE).



a)



b)

Figura 5.220: a) Carga orgânica aplicada e removida P-PO₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.1.1 a VI.1.3 e X.1.1 a X.1.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.56 e Figura 5.220 permitem verificar que o valores médios de r(P-PO₄) nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) foram de 1,02 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 0,37 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,28 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 38,90% (TE-P1), 54,12% (TE-P2) e 64,05% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 1,79 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 0,69 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,62 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 44,48% (TE-P1), 52,52% (TE-P2) e 77,90% (TE-BE).

Os resultados em termos de cargas aplicadas e removidas, bem como as respectivas eficiências de remoção ao longo do filtro para as Séries VI.2 e X.2, são apresentados na Tabela 5.57 e Figuras 5.221 a 5.224, e para as Séries VI.3 e X.3, na Tabela 5.58 e Figuras 5.225 e 5.226.

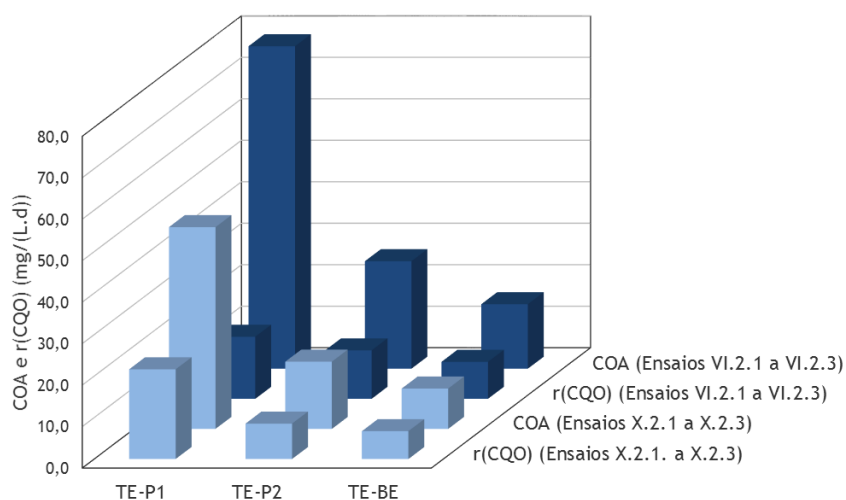
Tabela 5.57: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna da componente fina do solo (Fases experimentais VI e X, Séries VI.2 a X.2)

Fase experimental	Série	Parâmetro	TE - P1	TE - P2	TE - BE
VI	VI.2	COA (mg CQO/L.d)	77,75 ± 33,12	25,92 ± 11,04	15,55 ± 6,62
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	14,96 ± 9,51	11,68 ± 9,75	8,91 ± 4,03
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	11,10 ± 4,59	3,70 ± 1,53	2,22 ± 0,92
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	5,26 ± 3,67	2,39 ± 1,56	1,56 ± 0,86
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	3,01 ± 1,10	1,00 ± 0,37	0,60 ± 0,22
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	2,24 ± 2,02	0,88 ± 0,51	0,60 ± 0,39
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	2,38 ± 0,92	0,79 ± 0,31	0,45 ± 0,23
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	1,81 ± 0,68	0,74 ± 0,18	0,45 ± 0,23
X	X.2	COA (mg CQO/L.d)	48,65 ± 5,86	16,22 ± 1,95	9,73 ± 1,17
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	21,63 ± 10,80	8,54 ± 2,72	6,71 ± 1,48
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	31,82 ± 4,82	10,61 ± 1,61	6,36 ± 0,96
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	25,89 ± 9,55	10,57 ± 1,60	6,25 ± 1,07
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	1,01 ± 0,34	0,34 ± 0,11	0,20 ± 0,07
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	0,87 ± 0,35	0,32 ± 0,11	0,18 ± 0,07
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	3,69 ± 0,99	1,23 ± 0,33	0,74 ± 0,20
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	2,26 ± 0,82	1,03 ± 0,34	0,68 ± 0,22

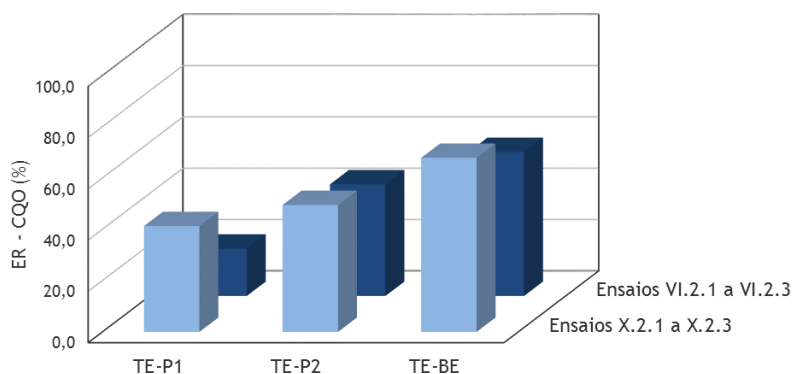
Tabela 5.58: Cargas médias aplicadas e removidas ao longo de diferentes troços da coluna de areia (Fases experimentais VI e X, Séries VI.3 a X.3)

Fase experimental	Série	Parâmetro	TE - P1	TE - P2	TE - BE
VI	VI.3	COA (mg CQO/L.d)	66,41 ± 28,29	22,14 ± 9,43	13,28 ± 5,66
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	29,21 ± 23,41	8,15 ± 5,97	4,50 ± 3,87
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	8,41 ± 4,06	2,80 ± 1,35	1,68 ± 0,81
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	1,93 ± 2,01	1,48 ± 1,48	1,44 ± 0,67
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	2,57 ± 0,94	1)	1)
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	1)	1)	1)
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	2,04 ± 0,79	1)	1)
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	1)	1)	1)
X	X.3	COA (mg CQO/L.d)	52,93 ± 10,57	17,64 ± 3,52	10,59 ± 2,11
		r(CQO) (mg CQO/L.d)	5,45 ± 4,99	5,99 ± 4,03	4,32 ± 2,07
		CN-NH ₄ A (mg N-NH ₄ /L.d)	31,82 ± 4,82	10,61 ± 1,61	6,36 ± 0,96
		r(N-NH ₄) (mg N-NH ₄ /L.d)	7,38 ± 3,84	3,02 ± 1,13	2,06 ± 0,73
		CN-NO ₃ A (mg N-NO ₃ /L.d)	1,01 ± 0,34	0,34 ± 0,11	0,20 ± 0,07
		r(N-NO ₃) (mg N-NO ₃ /L.d)	0,59 ± 0,65	0,19 ± 0,16	0,12 ± 0,07
		CPA (mg P-PO ₄ /L.d)	3,69 ± 0,99	1,23 ± 0,33	0,74 ± 0,20
		r(P-PO ₄) (mg P-PO ₄ /L.d)	1,19 ± 1,03	0,46 ± 0,32	0,33 ± 0,24

¹⁾ Valores não apresentados, uma vez que a remoção nas tomas P1, P2 e BE, não foi significativa



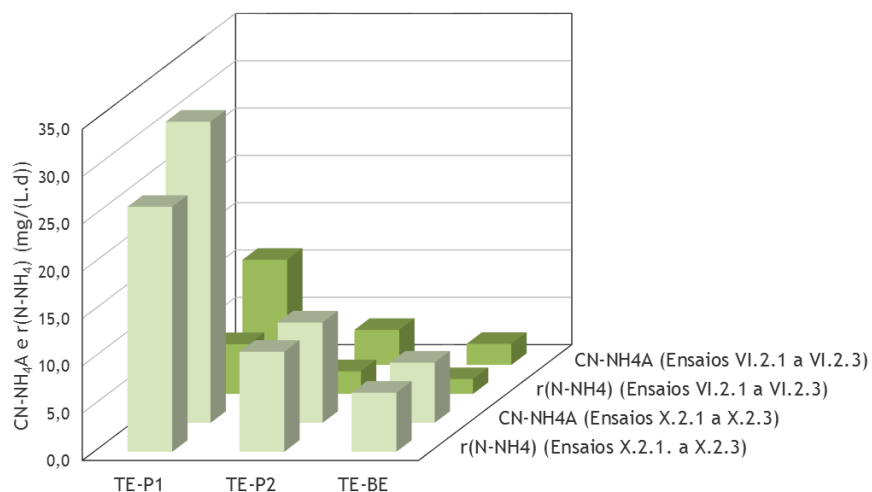
a)



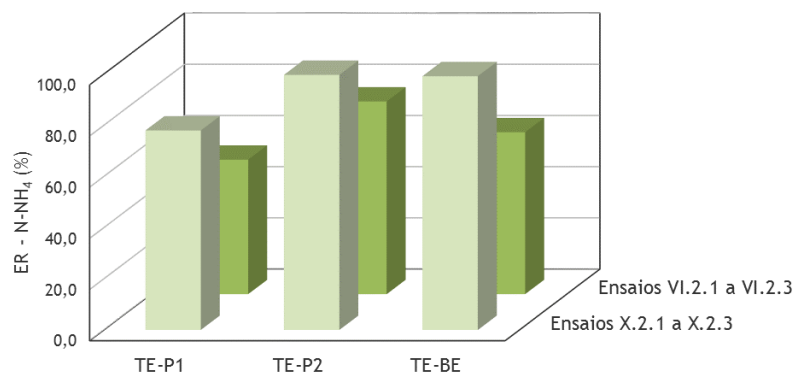
b)

Figura 5.221: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3 e X.2.1 a X.2.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.57 e Figura 5.221 permitem verificar que o valores médios de r(CQO) nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) foram de 14,96 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 11,68 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 8,91 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 18,43% (TE-P1), 43,52% (TE-P2) e 56,15% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 21,63 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 8,54 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 6,71 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 41,24% (TE-P1), 49,46% (TE-P2) e 67,85% (TE-BE).



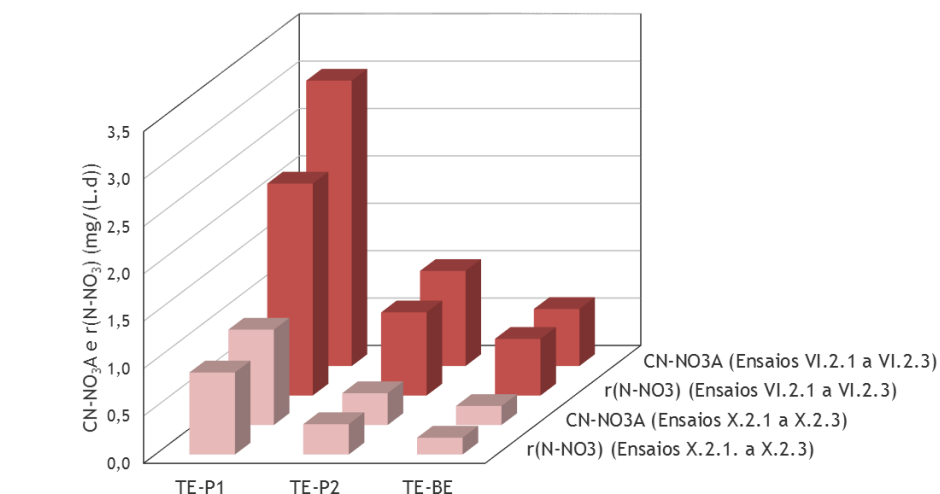
a)



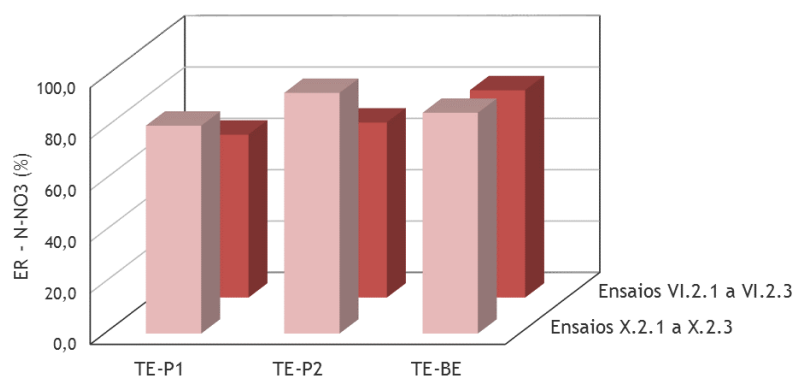
b)

Figura 5.222: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3 e X.2.1 a X.2.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.57 e Figura 5.222 permitem verificar que os valores médios de r(NH₄) nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) foram de 5,26 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 2,39 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 1,56 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 52,55% (TE-P1), 75,29% (TE-P2) e 63,29% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 25,89 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P1), 10,57 mg N-NH₄/(L.d) (TE-P2) e 6,25 mg N-NH₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 77,95% (TE-P1), 99,69% (TE-P2) e 99,16% (TE-BE).



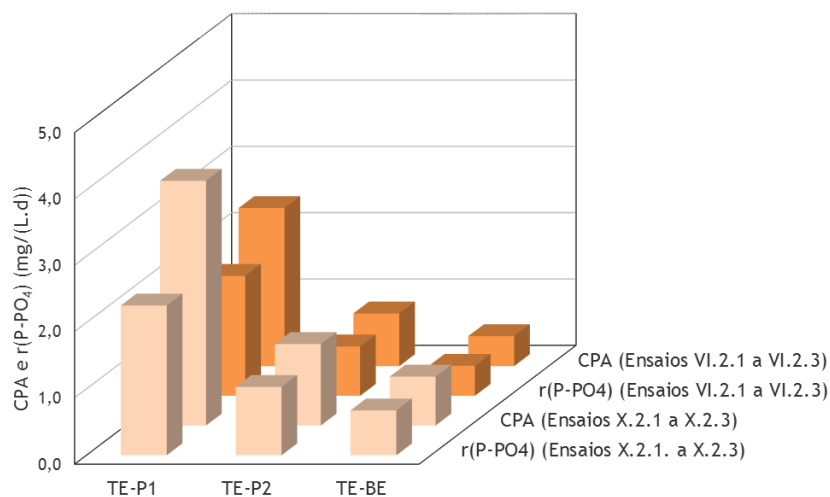
a)



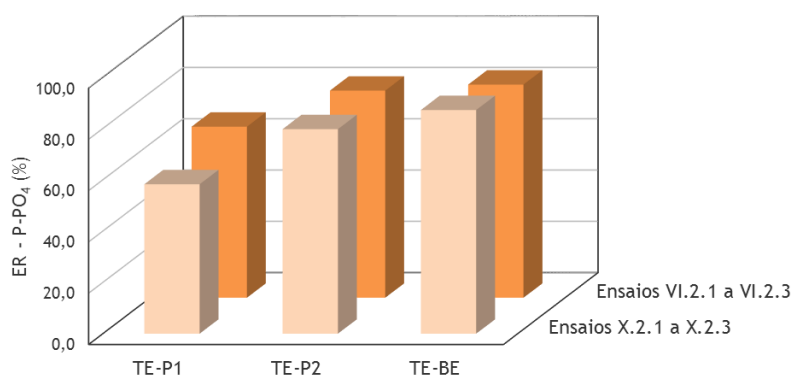
b)

Figura 5.223: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NO₃ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3 e X.2.1 a X.2.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.57 e Figura 5.223 permitem verificar que os valores médios de r(N-NO₃) nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) foram de 2,24 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P1), 0,88 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P2) e 0,60 mg N-NO₃/(L.d) (TE-BE), com ER de 63,46% (TE-P1), 68,19% (TE-P2) e 84,07% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 0,87 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P1), 0,32 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P2) e 0,18 mg N-NO₃/(L.d) (TE-BE), com ER de 58,26% (TE-P1), 79,74% (TE-P2) e 87,21% (TE-BE).



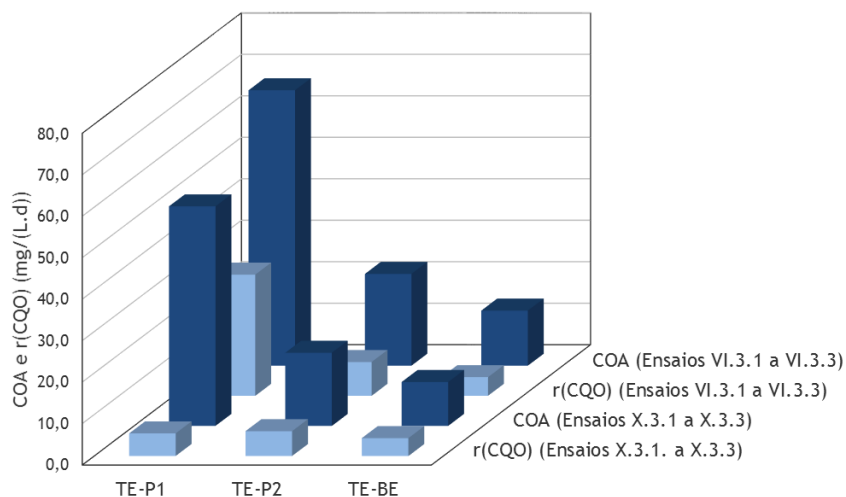
a)



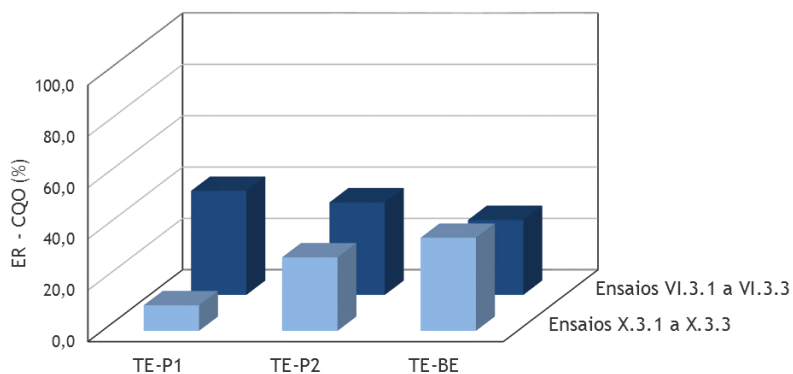
b)

Figura 5.224: a) Carga orgânica aplicada e removida de P-PO₄ e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.2.1 a VI.2.3 e X.2.1 a X.2.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.57 e Figura 5.224 permitem verificar que o valores médios de r(P-PO₄) nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) foram de 1,81 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 0,74 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,45 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 66,70% (TE-P1), 80,76% (TE-P2) e 83,12% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 2,26 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 1,03 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,68 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 58,26% (TE-P1), 79,74% (TE-P2) e 87,21% (TE-BE).



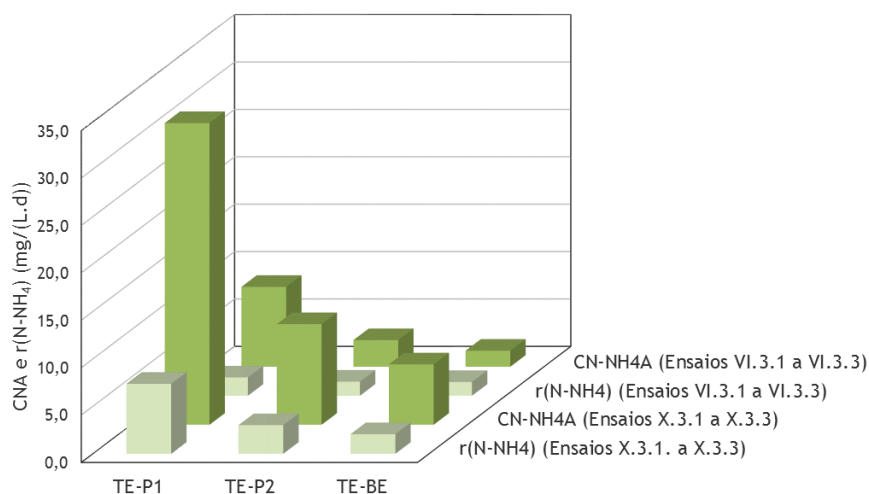
a)



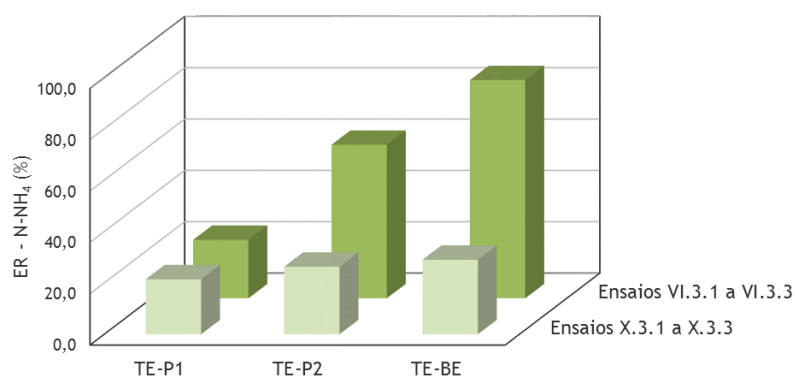
b)

Figura 5.225: a) Carga orgânica aplicada e removida de CQO e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.3.1 a VI.3.3 e X.3.1 a X.3.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.58 e Figura 5.225 permitem verificar que o valores médios de r(CQO) nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) foram de 29,21 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 8,15 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 4,50 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 40,52% (TE-P1), 36,05% (TE-P2) e 29,18% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 5,45 mg CQO/(L.d) (TE-P1), 5,99 mg CQO/(L.d) (TE-P2) e 4,32 mg CQO/(L.d) (TE-BE), com ER de 9,94% (TE-P1), 28,63% (TE-P2) e 36,25% (TE-BE).



a)



b)

Figura 5.226: a) Carga orgânica aplicada e removida de N-NH_4 e b) eficiência de remoção (Ensaio VI.3.1 a VI.3.3 e X.3.1 a X.3.3)

Os resultados apresentados na Tabela 5.58 e Figura 5.226 permitem verificar que os valores médios de $r(\text{N-NH}_4)$ nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) foram de 1,93 mg $\text{N-NH}_4/(\text{L.d})$ (TE-P1), 1,48 mg $\text{N-NH}_4/(\text{L.d})$ (TE-P2) e 1,44 mg $\text{N-NH}_4/(\text{L.d})$ (TE-BE), com ER de 22,76% (TE-P1), 59,77% (TE-P2) e 84,97% (TE-BE), enquanto que nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) foram de 7,38 mg $\text{N-NH}_4/(\text{L.d})$ (TE-P1), 3,02 mg $\text{N-NH}_4/(\text{L.d})$ (TE-P2) e 2,06 mg $\text{N-NH}_4/(\text{L.d})$ (TE-BE), com ER de 21,40% (TE-P1), 26,28% (TE-P2) e 29,02% (TE-BE).

Nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) com areia, os valores médios de remoção de N-NO₃ foram de 0,59 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P1), 0,19 mg N-NO₃/(L.d) (TE-P2) e 0,12 mg N-NO₃/(L.d) (TE-BE), com ER de 36,36% (TE-P1), 46,93% (TE-P2) e 57,12% (TE-BE).

Nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) com areia, os valores médios de remoção de P-PO₄ foram de 1,19 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P1), 0,46 mg P-PO₄/(L.d) (TE-P2) e 0,33 mg P-PO₄/(L.d) (TE-BE), com ER de 23,41% (TE-P1), 29,37% (TE-P2) e 30,42% (TE-BE).

Das Figuras 5.227, 5.228 e 5.229, verifica-se que a ER global (TE-BE) de coliformes totais, é superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) para o fino do solo, apresentando um valor próximo nos ensaios em descontínuo (Fase experimental VI) para o solo. A ER global (TE-BE) de coliformes fecais é também superior nos ensaios em contínuo (Fase experimental X) para o fino do solo. No solo, apresenta um comportamento semelhante ao observado nos coliformes totais. A ER de *E. coli* apresenta um comportamento semelhante nos ensaios em contínuo para o solo e fino do solo, sendo melhor nos ensaios em descontínuo. Na areia, os microrganismos patogênicos não têm praticamente remoção.

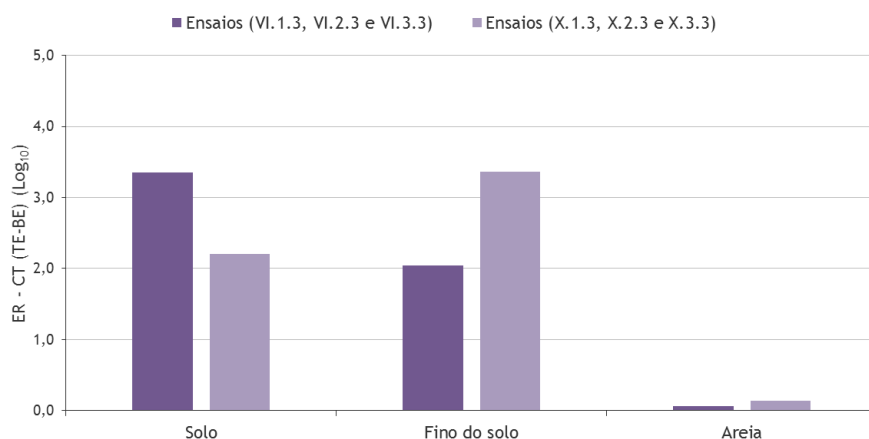


Figura 5.227: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de Coliformes Totais nos ensaios da Fase X, com os três materiais de enchimento (Ensaio X.1.3, X.2.3 e X.3.3)

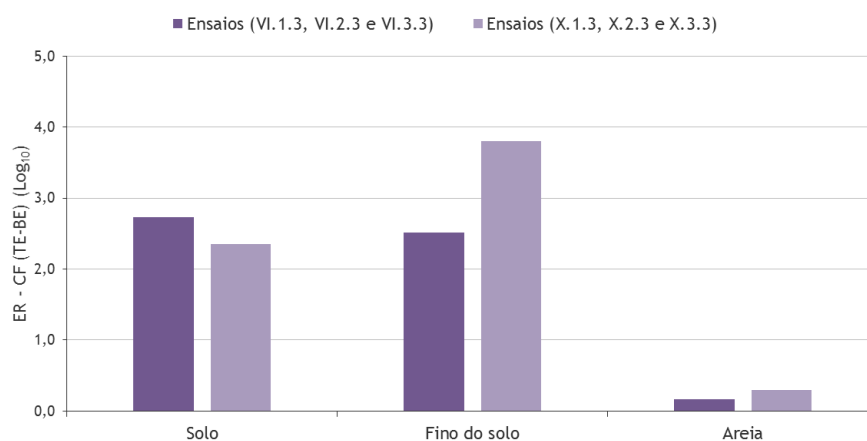


Figura 5.228: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de Coliformes Fecais nos ensaios da Fase X, com os três materiais de enchimento (Ensaios X.1.3, X.2.3 e X.3.3)

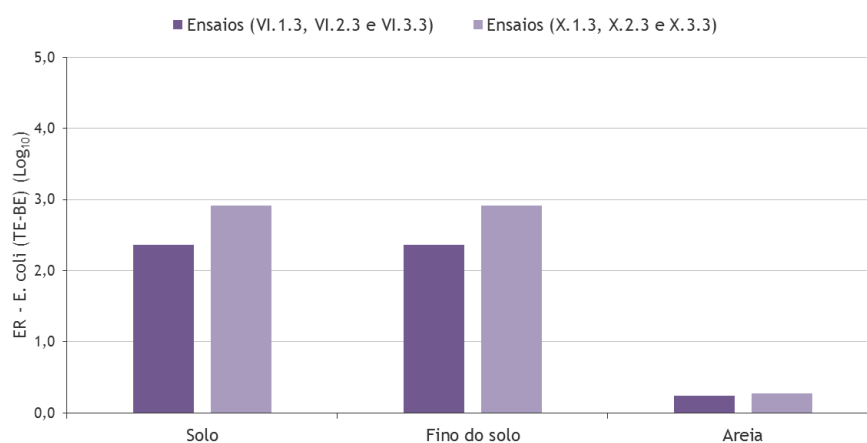


Figura 5.229: Comparação das eficiências de remoção globais (TE-BE) de *E. coli* nos ensaios da Fase X, com os três materiais de enchimento (Ensaios X.1.3, X.2.3 e X.3.3)

Em suma, os ensaios realizados com efluente urbano mostram que a remoção de matéria orgânica, amónio, nitrato³⁴ e fosfato no solo e fino do solo, foi elevada, tendo ocorrido por mecanismos de biodegradação (matéria orgânica, amónio e nitrato) e de sorção (fosfato), quer em sistemas de alimentação descontínua (aplicáveis a leitos filtrantes ou bacias de detenção ou armazenamento) (Fase experimental VI), quer em sistemas de alimentação contínua (aplicáveis a lagoas de infiltração) (Fase experimental X). A areia é um material que apresenta uma remoção relativamente baixa de poluentes. Assim, para alturas de enchimento de 20 cm de solo e fino do solo e tempos de retenção hidráulicos entre 3,5 dias (tempo experimental) e

³⁴ A remoção de nitrato no solo (Fase experimental VI) não foi significativa.

4,1 dias (solo, TE-BE), 5,1 dias (fino do solo, TE-BE) (tempos de retenção hidráulicos teóricos) e para o intervalo de cargas poluentes admitidas nestes ensaios, estes materiais podem ser utilizados como meios filtrantes reativos das referidas infraestruturas, para a remoção dos referidos poluentes.

5.7. Fase experimental XII: Ensaio de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em *batch* e em coluna

Os resultados globais dos ensaios realizados na Fase experimental XII são apresentados no Anexo V.

5.7.1. Material resultante dos ensaios em coluna

Com o objetivo de perceber se existiram alterações nas propriedades dos materiais de enchimento após realização dos ensaios em coluna, determinaram-se algumas das propriedades físicas, mineralógicas e físico-químicas analisadas na Fase experimental I.

▪ Densidade das partículas sólidas (Séries XII.1, XII.2 e XII.3)

Relativamente à densidade das partículas sólidas dos três materiais de enchimento, verificaram-se alterações pouco significativas em relação ao valor inicial (G_s de 2,65) (Tabela 5.59).

Tabela 5.59: Densidade das partículas sólidas, após ensaios em coluna (Ensaio XII.1.1, XII.2.1 e XII.3.1)

Troço da coluna	Material de enchimento	Densidade das partículas sólidas	
		Descontínuo	Contínuo
Amostra inicial	Solo	2,65	2,65
TE - P1		2,61	2,62
P1 - P2		2,62	2,62
P2 - Areia		2,59	2,62
Areia - BE		2,65	2,65
Amostra inicial	Fino do solo	2,65	2,65
TE - P1		2,56	2,64
P1 - P2		2,58	2,59
P2 - Areia		2,62	2,62
Areia - BE		2,63	2,64
Amostra inicial	Areia	2,65	2,65
TE - P1		2,62	2,62
P1 - P2		2,57	2,59
P2 - BE		2,63	2,62

▪ **Permeabilidade (Séries XII.1, XII.2 e XII.3)**

Comparando o valor inicial da permeabilidade dos três materiais de enchimento, com o valor após realização dos ensaios em coluna (Tabela 5.60), verifica-se que, globalmente, diminuiu ligeiramente. A diminuição é justificada pela retenção de material nos vazios do solo que diminui a sua permeabilidade devido à presença de zonas mal irrigadas e de volume morto, como discutido no *Ponto 5.5*.

Tabela 5.60: Permeabilidade, após ensaios em coluna (Ensaio XII.1.2, XII.2.2 e XII.3.2)

Material	Permeabilidade (k) (m/s)		
	Amostra inicial	Descontínuo	Contínuo
Solo	$3,23 \times 10^{-5}$	$7,76 \times 10^{-5}$	$2,40 \times 10^{-5}$
Fino do solo	$3,72 \times 10^{-6}$	$1,22 \times 10^{-7}$	$3,80 \times 10^{-7}$
Areia	$8,98 \times 10^{-4}$	$2,83 \times 10^{-4}$	$1,70 \times 10^{-4}$

▪ **Capacidade de troca catiónica e pH do solo (Ensaio XII.1.3, XII.2.3 e XII.3.3)**

Comparando os valores iniciais da capacidade de troca catiónica dos três materiais de enchimento, com os valores após realização dos ensaios em coluna, verifica-se que para o solo e fino do solo, teve um aumento mais significativo no troço (TE-P1), tanto depois dos ensaios em descontínuo como em contínuo. Para a areia diminuiu. Quanto ao valor do pH, em relação ao valor inicial, no geral, aumentou para os três materiais de enchimento (Tabelas 5.61 e 5.62).

Tabela 5.61: Capacidade de troca catiónica e pH, após ensaios em coluna, em descontínuo (Ensaio XII.1.3, XII.2.3 e XII.3.3)

Amostra	Bases de troca $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$				Acidez Troca $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$	CTC $\text{cmol}_c\text{kg}^{-1}$	pH (1:2,5)	
	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}			H_2O	KCl
Solo ¹⁾	3,086	1,297	0,196	0,312	1,20	6,09	4,91	3,84
TE - P1	4,297	1,511	0,613	0,380	0,70	7,50	5,28	4,22
P1 - P2	3,239	1,371	0,488	0,352	0,80	6,25	5,17	4,15
P2 - Areia	3,131	1,386	0,287	0,345	0,80	5,95	5,14	4,12
Areia - BE	2,266	0,916	0,189	0,354	0,40	4,12	5,21	4,18
Fino do solo ¹⁾	5,874	2,842	0,571	0,390	2,00	11,68	4,44	3,48
TE - P1	6,501	2,829	1,037	0,528	1,70	12,60	5,16	4,12
P1 - P2	4,914	2,48	0,558	0,538	1,70	10,19	5,01	4,04
P2 - Areia	5,286	2,708	0,54	0,565	1,80	10,90	4,98	4,01
Areia - BE	1,693	0,649	0,052	0,332	0,30	3,03	5,16	4,12
Areia ¹⁾	1,406	0,424	0,030	0,259	0,10	2,22	6,32	5,26
TE - P1	1,196	0,400	0,002	0,272	0,10	1,97	6,36	5,28
P1 - P2	1,207	0,397	0,002	0,269	0,10	1,98	6,25	5,19
P2 - BE	1,112	0,392	0,001	0,281	0,00	1,79	6,12	5,1

¹⁾ Amostra inicial do primeiro enchimento das colunas (ensaio em descontínuo)

Tabela 5.62: Capacidade de troca catiônica e pH, após ensaios em coluna, em contínuo (Ensaio XII.1.3, XII.2.3 e XII.3.3)

Amostra	Bases de troca cmol _c kg ⁻¹				Acidez Troca cmol _c kg ⁻¹	CTC cmol _c kg ⁻¹	pH (1:2,5)	
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺			H ₂ O	KCl
Solo ¹⁾	3,086	1,297	0,196	0,312	1,20	6,09	4,91	3,84
TE - P1	4,22	1,48	1,53	0,57	0,80	8,60	6,83	5,90
P1 - P2	3,27	1,35	0,81	0,65	0,70	6,78	6,91	5,80
P2 - Areia	2,96	1,37	0,82	0,66	0,80	6,60	6,80	5,40
Areia - BE	0,45	0,36	0,25	0,21	0,40	1,67	6,47	5,29
Fino do solo ²⁾	8,13	4,29	0,33	0,27	4,20	17,22	4,82	4,10
TE - P1	12,38	4,35	2,05	1,40	1,30	21,48	7,44	6,29
P1 - P2	8,44	4,51	1,52	2,08	1,10	17,65	6,41	4,64
P2 - Areia	8,18	4,43	0,40	1,46	3,20	17,66	5,71	4,25
Areia - BE	1,41	0,84	0,23	0,42	0,80	3,70	5,52	4,61
Areia ¹⁾	1,406	0,424	0,030	0,259	0,10	2,22	6,32	5,26
TE - P1	0,70	0,23	0,30	0,07	0,30	1,60	6,52	5,43
P1 - P2	0,55	0,33	0,14	0,14	0,40	1,56	6,53	5,48
P2 - BE	0,46	0,31	0,42	0,21	0,30	1,71	6,50	5,58

¹⁾ Amostra inicial do primeiro e segundo encontros das colunas (ensaio em descontínuo e contínuo)

²⁾ Amostra do segundo enchimento das colunas (ensaio em contínuo)

As reações de sorção foram predominantes no trecho inicial. Os valores não diminuíram como se esperava, o que, por um lado, significa que o filtro não atingiu o ponto de saturação, tendo capacidade para remover mais poluentes e, por outro lado, também significa que parte dos poluentes não foram removidos por adsorção, mas por outros mecanismos como a complexação e precipitação.

5.7.2. Material resultante dos ensaios em coluna e em *batch*

▪ Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) (Ensaio XII.1.4, XII.2.4 e XII.3.4)

Nas Tabelas V.1.1 a V.1.12 do Anexo V, apresentam-se os resultados da composição química dos três materiais de enchimento, após os ensaios em coluna, apresentando-se nas Tabelas V.1.13 a V.1.24 do Anexo V, os resultados da composição química do fino do solo após realização dos ensaios em *batch*.

Após os ensaios em coluna com solo, tanto em descontínuo (Tabelas V.1.1 e V.1.2), como em contínuo (Tabelas V.1.3 e V.1.4), verificou-se na generalidade, uma diminuição de Al₂O₃ e Fe₂O₃ e um aumento de SiO₂ e K₂O. Após os ensaios, foi detectada a presença de Na₂O.

Relativamente ao fino do solo e após os ensaios em coluna, em descontínuo (Tabelas V.1.5 e V.1.6), verificou-se na generalidade, uma diminuição de Al₂O₃ e SiO₂, e um aumento de K₂O e

Fe₂O₃. Em contínuo (Tabelas V.1.7 e V.1.8), verificou-se na generalidade, um aumento de Al₂O₃ e K₂O e uma diminuição de SiO₂ e Fe₂O₃. Após os ensaios, foi detetada a presença de Na₂O.

Em relação à areia, e após os ensaios em coluna, tanto em descontínuo (Tabelas V.1.9 e V.1.10), como em contínuo (Tabelas V.1.11 e V.1.12) verificou-se na generalidade, um aumento de Al₂O₃ e SiO₂, e uma diminuição de K₂O e Fe₂O₃. Após os ensaios, foi detetada a presença de Na₂O.

Após os ensaios em *batch* com Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, e P-PO₄ (Tabelas V.1.13 a V.1.24), na generalidade, verificou-se uma ligeira diminuição de Al₂O₃ e um aumento de SiO₂, K₂O e Fe₂O₃. Após os ensaios, foi detetada a presença de Na₂O.

▪ Difração de raios-X (DRX) (Ensaio XII.1.5, XII.2.5 e XII.3.5)

Nas Figuras V.2.1 a V.2.6 do Anexo V apresentam-se os resultados do DRX para os três materiais de enchimento, após os ensaios em coluna, apresentando-se nas Figuras V.2.7 a V.2.12 do Anexo V os resultados do DRX para o fino do solo após realização dos ensaios em *batch*.

A análise de difração de raios-X foi utilizada para confirmar a presença da fase cristalina nos materiais após terem sido submetidos a vários ensaios. Assim, após os ensaios em coluna, quer em descontínuo, quer em contínuo, pode observar-se pelas Figuras V.2.1 a V.2.6 do Anexo V, para os três materiais de enchimento, que os espectros de DRX são similares quando comparados com as amostras iniciais. As fases cristalinas detetadas inicialmente (essencialmente quartzo, moscovite, caulinite e ilite) para o solo e fino do solo e quartzo para a areia, permaneceram aparentemente inalteradas com a introdução de metais, matéria orgânica, nutrientes e microrganismos patogénicos, apenas se verificando pequenas variações na intensidade. Situação similar foi verificada após os ensaios em *batch* (Figuras V.2.7 a V.2.12 do Anexo V).

▪ Superfície específica (Ensaio XII.2.6)

Comparando o valor inicial da superfície específica do fino do solo, com o valor após realização dos ensaios em coluna (Tabela 5.63), verifica-se que na generalidade, diminuiu ligeiramente, em todos os troços.

Tabela 5.63: Superfície específica, após ensaios em coluna (Ensaio XII.2.6)

Fino do solo	Superfície específica (m ² /g)	
	Descontínuo	Contínuo
Amostra inicial	0,29	0,29
TE - P1	0,23	0,18
P1 - P2	0,19	0,17
P2 - Areia	0,19	0,15

▪ **Espetroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Ensaio XII.2.7)**

Nas Figuras V.3.1 e V.3.2 do Anexo V, apresentam-se os resultados do FTIR para o fino do solo, após os ensaios em coluna, apresentando-se nas Figuras V.3.3 a V.3.8 do anexo V, os resultados do FTIR para o fino do solo após realização dos ensaios em *batch*.

As bandas de absorção observadas, são características de minerais argilosos (Pereira *et al.*, 2013). A interpretação da variação das bandas espectrais de infravermelhos para cada amostra, pode ser realizada em comparação com os valores característicos de infravermelhos para cada ligação molecular, apresentada na *Tabela 2.13, Capítulo 2*. Para todos os espectros, as vibrações mais fortes ocorrem entre 800 e 1200 cm⁻¹, características das ligações Si-O-Si, Si-O, Al-O-Si, Al-O-H, Si-O-H e também (Al, Mg)-O-H e Si-O-(Mg, Al). As bandas de absorção próximas de 3600 cm⁻¹, indicam a presença de moléculas de água, sendo o resultado da água absorvida da atmosfera ou da água adicionada aquando dos ensaios realizados. Entre 3600 e 3700 cm⁻¹, verificam-se bandas das ligações Al-O-H. O FTIR confirma alterações na estrutura induzidas pelos ensaios realizados, particularmente na amplitude da banda entre 800 e 1200 cm⁻¹.

Após o fino do solo ter sido submetido a ensaios em coluna, de forma descontínua, verifica-se no intervalo de 800 a 1200 cm⁻¹, a seguinte sequência para as bandas de vibração (TE-P1 < P1-P2 < amostra inicial < P2-Areia) (Figuras V.3.1 e V.3.2 do Anexo V). Para os ensaios de forma contínua, constata-se precisamente o contrário, ou seja, (P2-Areia < Amostra inicial < P1-P2 < TE-P1).

Após o fino do solo ter sido submetido a ensaios em *batch*, verifica-se no mesmo intervalo, as sequências apresentadas na Tabela 5.64.

Tabela 5.64: FTIR das amostras de fino do solo, após ensaios em *batch* (Ensaio XII.2.7)

Material dos ensaios em <i>batch</i>	Sequência das bandas de vibração
Cr (mg/L)	Cr (0) < Cr (5) < Cr (2,5) < Cr (1) < Cr (7,5) < Cr (10)
Cu (mg/L)	Cu (5) < Cu (7,5) < Cu (0) < Cu (1) < Cu (10) < Cu (2,5)
Ni (mg/L)	Ni (10) < Ni (1) < Ni (0) < Ni (7,5) < Ni (5) < Ni (2,5)
Pb (mg/L)	Pb (2,5) < Pb (5) < Pb (0) < Pb (7,5) < Pb (10) < Pb (1)
Zn (mg/L)	Zn (0) < Zn (7,5) < Zn (1) < Zn (5) < Zn (2,5) < Zn (10)
P-PO ₄ (mg/L)	P-PO ₄ (5) < P-PO ₄ (20) < P-PO ₄ (0) < P-PO ₄ (15) < P-PO ₄ (2) < P-PO ₄ (10)

Capítulo 6

Conclusões e proposta para trabalhos futuros

6.1. Conclusões

Este trabalho de investigação pretendeu avaliar a possibilidade de infiltração de águas residuais tratadas no solo para a recarga de aquíferos, uma atividade muito utilizada em várias regiões do Mundo, mas não muito considerada em Portugal. A área de Gonçalo Martins (Guarda), pelas suas características geológicas, apresentava-se com boas características para infiltração destes efluentes, sendo, no entanto, necessário estudar algumas propriedades dos solos locais, nomeadamente a sua capacidade para remover os poluentes residuais e microrganismos patogénicos típicos de águas residuais tratadas.

O solo classifica-se como areia siltosa com cascalho, com uma percentagem considerável de areia. A componente fina (fração inferior a 0,075 mm), é essencialmente constituída por silte e menos de 5% de argila, percentagem esta, importante para evitar a colmatção do solo e assegurar o tratamento da água residual. O solo analisado contém essencialmente sílica e alumina, sendo os principais minerais argilosos a caulinite, a ilite e a esmectite, os quais conferem reatividade ao solo através de um complexo que forma com a matéria orgânica coloidal (complexo argilo-coloidal).

Os ensaios de traçagem em colunas laboratoriais permitiram avaliar a variação das características hidrodinâmicas do escoamento ao longo do tempo e espaço (sem colonização e após oito meses de colonização e operação das colunas), para velocidades médias aparentes de escoamento entre 2,34 cm/d e 6,11 cm/d, as quais serão muito úteis para definir as condições de infiltração no solo ou em estruturas de infiltração, retenção e detenção para águas residuais tratadas, previamente à sua infiltração no solo.

Para os três materiais de enchimento utilizados (solo, fino do solo e areia), independentemente do tipo de ensaio realizado, da velocidade de escoamento utilizada e do comprimento de coluna, os resultados mostram que a frente de impulso chegou adiantada em relação ao esperado, o que terá estado associado à coexistência de zonas pouco irrigadas, recirculações internas, zonas de volume morto e curto-circuito hidráulico, que causaram perturbação do escoamento e do transporte do traçador. Os resultados do ajustamento paramétrico permitem verificar que a solução analítica do modelo NTS-VM é a que melhor se ajusta aos ensaios com os três materiais de enchimento. Os primeiros 10 a 20 cm de solo deverão ser substituídos por

períodos inferiores a oito meses, a fim de evitar que o curto-circuito hidráulico leve ao transporte de poluentes ao longo do solo, mais rapidamente do que seria esperado.

Relativamente aos ensaios realizados em *batch*, verificou-se que a remoção de Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, e também fosfato, foi elevada (com exceção do Cr) e ocorreu essencialmente por sorção, nomeadamente através dos mecanismos de adsorção, permuta catiónica e complexação/precipitação, de acordo com a cinética de reação de pseudo-primeira ordem. Verificaram-se taxas de sorção (q_s) de 0,392 mg Cr/g, 0,833 mg Cu/g, 1,024 mg Ni/g, 1,660 mg Pb/g e 1,360 mg Zn/g para as concentrações iniciais (C_i) mais elevadas (10 mg/L) e para uma massa de fino do solo de 0,5 g. O fosfato apresentou uma taxa de sorção de 4,480 mg P-PO₄/g, também para a C_i mais elevada (20 mg/L) e a mesma massa de fino do solo. Quando o estado de equilíbrio da sorção foi atingido, a remoção destes poluentes foi explicada pela isotérmica de Freundlich. As taxas de sorção (q_s) foram mais elevadas para o valor de massa de fino do solo mais baixo ($m = 0,1$ g), nomeadamente 0,664 mg Cr/g, 2,939 mg Cu/g, 6,614 mg Ni/g, 9,721 mg Pb/g e 6,138 mg Zn/g. No geral as taxas de sorção mais elevadas verificaram-se no Pb, seguido do Zn, Ni, Cu e Cr.

Nos ensaios de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados, no global (TE-BE), as taxas de sorção (q_s) no solo foram de 0,48 mg Cr/mg, 0,94 mg Cu/mg, 1,41 mg Ni/mg, 1,67 mg Pb/mg e 1,66 mg Zn/mg e no fino do solo verificaram-se valores de 1,14 mg Cr/mg, 2,10 mg Cu/mg, 2,37 mg Ni/mg, 2,59 mg Pb/mg e 2,61 mg Zn/mg. Nos ensaios em contínuo, no global (TE-BE), as taxas de sorção (q_s) no solo foram de 0,92 mg Cr/mg, 1,27 mg Cu/mg, 1,58 mg Ni/mg, 1,66 mg Pb/mg e 1,70 mg Zn/mg e no fino do solo verificaram-se valores de 1,63 mg Cr/mg, 2,19 mg Cu/mg, 2,53 mg Ni/mg, 2,61 mg Pb/mg e 2,67 mg Zn/mg. No geral, as taxas de sorção (q_s) mais elevadas verificaram-se para o Zn e Pb, seguidos do Ni, Cu e Cr, para os ensaios em contínuo e com o fino do solo.

A remoção de matéria orgânica, amónio e nitrato foi muito significativa no solo e fino do solo e ocorreu por mecanismos de biodegradação, nomeadamente por remoção carbonácea, nitrificação e desnitrificação. De referir que a remoção biológica de fosfato no solo foi baixa e, normalmente, ocorreu por biosorção e por complexação e precipitação. Os microrganismos patogénicos foram removidos por filtração e adsorção nas partículas dos materiais de enchimento.

Nos ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético, verificaram-se eficiências de remoção (ER) globais (TE-BE) no solo para a matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato de 76,94%, 93,48%, 84,10% e 96,79%, o que corresponde a cargas removidas de 47,35 mg CQO/L.d, 12,25 mg N-NH₄/L.d, 3,17 mg N-NO₃/L.d e 3,83 mg P-PO₄/L.d, respetivamente. No fino do solo, verificaram-se ER de 80,78%, 96,55%, 96,81% e 98,73%, o que corresponde a cargas removidas de 60,28 mg CQO/L.d, 15,64 mg N-NH₄/L.d, 4,57 mg N-NO₃/L.d

e 4,91 mg P-PO₄/L.d. Nos ensaios em contínuo, as ER globais (TE-BE) no solo para a matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato foram de 71,00%, 78,57%, 79,57% e 71,17%, correspondendo a cargas removidas de 6,46 mg CQO/L.d, 1,98 mg N-NH₄/L.d, 0,81 mg N-NO₃/L.d e 0,70 mg P-PO₄/L.d, respetivamente. No fino do solo, foram verificadas ER de 80,83%, 98,45%, 98,70% e 88,95%, o que corresponde a cargas removidas de 7,07 mg CQO/L.d, 2,47 mg N-NH₄/L.d, 1,01 mg N-NO₃/L.d e 0,88 mg P-PO₄/L.d, respetivamente. No geral, os melhores resultados foram obtidos nos ensaios em descontínuo e para o fino do solo.

Nos ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua e contínua de efluente urbano, e tal como para os ensaios com efluente sintético, o fino do solo foi o material que apresentou melhores eficiências de remoção e cargas removidas para a matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato. Relativamente aos parâmetros microbiológicos, e para os ensaios em descontínuo, verificaram-se ER globais (TE-BE) no solo de coliformes totais (CT), coliformes fecais (CF) e *E. coli* de 3,35 log, 2,73 log e 2,36 log, respetivamente. Para o fino do solo, as ER de CT, CF e *E. coli* foram de 2,04 log, 2,51 log e 2,36 log, respetivamente. Nos ensaios em contínuo, verificaram-se ER globais (TE-BE) no solo de CT, CF e *E. coli* de 2,21 log, 2,36 log e 2,91 log, respetivamente. Para o fino do solo, as ER de CT, CF e *E. coli* foram de 3,36 log, 3,81 log e 2,91 log, respetivamente. De referir que a remoção de poluentes e patogénicos na areia é relativamente baixa.

O solo residual, e em especial a sua componente fina, podem ser utilizados para a afinação de águas residuais tratadas de tratamento secundário, nomeadamente para a remoção de crómio, cobre, níquel, chumbo, zinco, matéria orgânica, amónio, nitrato e fosfato, dentro dos intervalos utilizados neste estudo e também de microrganismos patogénicos. Os metais pesados e o fosfato são removidos essencialmente por mecanismos de sorção, enquanto os restantes por mecanismos de biodegradação associados ao biofilme que se desenvolve nos grãos e colóides do solo. Apesar do baixo teor de argila, este é suficiente para alcançar um bom rendimento de remoção daqueles poluentes em sistemas descontínuos (*e.g.* solo ou bacias de detenção ou retenção para afinação de ART previamente à sua infiltração no solo ou descarga em massa hídrica) e contínuos (*e.g.* solo, leitos filtrantes e lagoas de infiltração para recarga indireta de aquíferos), desde que se utilizem 20 cm de enchimento e tempos de retenção hidráulicos de 3,5 e 5,1 dias.

Assim, a utilização de solos residuais para infiltração de águas residuais tratadas para a recarga de aquíferos revela-se adequada, uma vez que a carga residual de poluentes e patogénicos provenientes do tratamento secundário em ETAR foi removida a eficiências elevadas. Este material pode ainda ser utilizado como material de enchimento em bacias de infiltração, detenção ou retenção, que são por vezes utilizadas para afinação das águas residuais de tratamento secundário, previamente à sua infiltração no solo, podendo tornar-se

economicamente competitivos em comparação com os materiais reativos utilizados atualmente.

6.2. Proposta para trabalhos futuros

A realização deste estudo pode ser complementada no futuro, nomeadamente no que respeita aos seguintes tópicos:

- Avaliação da remoção dos mesmos poluentes e patogénicos simulando a zona vadosa do solo;
- Variação da carga hidráulica, para avaliar se este parâmetro influencia na remoção de poluentes e patogénicos;
- Utilização de soluções numéricas para os modelos ADR e NTS, a fim de caracterizar melhor N_d , N e V_m ;
- Estudo da viabilidade económica da utilização de solos residuais em estruturas de afinação e infiltração;
- Avaliação técnico-económica dos custos de transporte e aplicação/distribuição das águas residuais tratadas;
- Avaliação de impactes ambientais associados a esta tipologia de reutilização.

Referências bibliográficas

Abrantes H. (2013). Avaliação da variação das condições hidrodinâmicas em solos residuais utilizados para infiltração de águas residuais para diferentes condições de carga hidráulica. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 107 p.

Afridi M. (2008). Phosphorus removal from wastewater using Absol - A novel reactive filter material. Dissertação de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.

Ahmaruzzaman M. (2009). Role of Fly Ash in the Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *Energy & Fuels*, 23 (3), pp. 1494-1511.

Albuquerque A., Araújo A. e Sousa E. (2004). Application of the advection-dispersion equation to characterize the hydrodynamic regime in a submerged packed bed reactor. *In Advances in Computational & Experimental Engineering & Science*, A. Tadeu e S. N. Atluri (Eds.), Tech Science Press, Forsyth, EUA, pp. 548-553.

Albuquerque A., Ferreira C., Carinha A. e Maurício J. (2005). Minimização do impacte ambiental de descargas de tratamento secundário em meios hídricos através da utilização de um biofiltro de leito imerso. Atas do 7º Simpósio de Hidráulica e Recursos Hídricos dos Países de Expressão Portuguesa (7º SILUBESA), 30 de Maio a 2 de Junho de 2005, Universidade de Évora, Évora, 13 p.

Albuquerque A., Makinia, J. e Pagilla K. (2009). Investigations of nitrogen removal pathways in a biological packed bed reactor using elementary mass balances. Atas da WEF Nutrient Removal Conference 2009, 28 Junho - 1 Julho de 2009, Washington, EUA, pp. 117-135.

Albuquerque A. (2003). Contribuição para o estudo da remoção de residuais de carbono em filtros biológicos de leito imerso e fluxo descendente. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 469 p.

Albuquerque A. e Bandeiras R. (2005). Analysis of conservative pollutants transport in a saturated soil column using moment analysis and least-square optimization. Atas 10th European Conference Biosolids and Biowastes, UK, 10 p.

Albuquerque A. e Bandeiras R. (2007). Analysis of hydrodynamic characteristics of a horizontal subsurface flow constructed wetland. *Water Pollution in Natural Porous Media at Different Scales*, L. Candela, I. Vadillo, P. Aagaard, E. Bedbur, M. Trevisan, M. Vanclooster, P. Viotti,

and J. Lopez-Geta, eds., Instituto Geológico Y Minero de España, Série n.º22, Madrid, Espanha, pp. 329-338.

Albuquerque A., Makinia J., Pagilla K. (2012). Impact of aeration conditions on the removal of low concentrations of nitrogen in a tertiary partially aerated biological filter. *Ecological Engineering*, 44, pp. 44-52.

Albuquerque A., Santana F. (2004). Hydrodynamic behaviour of a biological packed bed under different hydraulic and organic loading. *Proc., International Conference on Applications of Porous Media*, A. H. Reis & A. F. Miguel (eds.), *Applications of Porous Media (ICAPM 2004)*, pp. 319-327.

Alloway B. (1995). *Heavy metals in soils*. London, Blackie Academic & Professional.

Alves J. (1989). *Fertilidade de alguns solos e problemas dela decorrentes*. INIA, Lisboa, 82 p.

Amado L. (2007). *Sistemas de tratamento de águas residuais por zonas húmidas artificiais em Portugal Continental*. Dissertação de Mestrado, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.

Andrade Pais L. (2007). *Comportamento mecânico do solo residual granítico da Covilhã com efeitos de contaminantes*. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Angelakis A., Marecos do Monte H., Bontoux L. e Asano T. (1999). The status of wastewater reuse practice in the Mediterranean basin: need for guidelines, *Wat. Res.*, 33 (10), pp. 2201-2217.

Anon (1990). *Tropical residual soils*. Geological Society Engineering Group Working Party Report. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 23, pp. 1-102.

APA (2012). *Programa nacional para o uso eficiente da água (PNUEA): Implementação para 2012-2020*. Agência Portuguesa do Ambiente, Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Lisboa.

Appelo C. e Postma D. (1993). *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkema, Roterdão, Holanda, 536 p.

Araújo A., Sousa E., Albuquerque A. (2008). Longitudinal dispersion in a horizontal subsurface flow constructed wetland: a numerical solution. *The ANZIAM Journal*, 50, pp. 339-353.

Arceivala S. (1981). Wastewater treatment and disposal: Engineering and ecology in pollution control. 1ª Edição, Marcel Dekker, Inc., New York, EUA, 892 p.

Asano T. (2001). Water from (Waste)Water - The Dependable Water Resource. Stockholm Water Prize Laureate Lecture, delivered at the 11th Stockholm Water Symposium, August 12-18, Stockholm, Suécia.

Asano T., Burton F., Leverenz H., Tsuchihashi R.E. e Tchobanoglous G. (2007). Water Reuse: Issues, Technologies and Applications, McGraw-Hill, New York, EUA.

ASTM D 2922-96(01). (1996). Standard test methods for density of soil and soil-aggregate in place by nuclear methods (shallow depth).

ASTM D 1556-90(00). (1996). Standard test for density and unit weight of soil in place by the sand-cone method.

ASTM D 2937-94. (1994). Standard test method for density of soil in place by the drive-cylinder method.

ASTM 422-63(02). (2002). Standard test method for particle-size analysis of soils.

ASTM D 2216-98. (1998). Standard test methods for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass.

ASTM D 2487-85. (1985). Standard Practice for Classification of Soils for Engineering Purposes (Unified Soil Classification System).

ASTM D 3017-96(01). (1996). Standard test method for water content of soil and rock in place by nuclear methods (shallow depth).

ASTM D 4318-98(00). (2000). Standard test methods for liquid limit, plastic limit, and plasticity index of soils.

ASTM D 6913-04. (2009). Standard test methods for particle-size distribution (gradation) of soils using sieve analysis.

ASTM D 854-98(02). (2002). Standard test methods for specific gravity of soil solids by water pycnometer.

Bandeiras R. (2009). Avaliação da Influência da Vegetação na Variação das Características Hidrodinâmicas em Leitos de Escoamento Subsuperficial e Horizontal. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã.

Bdour A., Hamdi M. e Tarawneh Z. (2009). Perspectives on sustainable wastewater treatment technologies and reuse options in the urban areas of the Mediterranean region. *Desalination*, 237 (1 e 3), pp. 162-174.

Bear J. e Verruijt A. (1998). *Modeling groundwater flow and pollution*, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holanda, 553 p.

Bedient P., Rifai H. e Newell C. (1999). *Groundwater contamination - transport and remediation*, Prentice Hall PTR, New Jersey, EUA, 604 p.

Begonha A. (1997). Meteorização do granito e deterioração da pedra em monumentos e edifícios da cidade do Porto. Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, Portugal.

Bekkouche S., Baup S., Bouhelassa M., Molina-Boisseau S. e Petrier C. (2012). Competitive adsorption of phenol and heavy metals ions onto titanium dioxide. *Desa. Wat. Treat.*, 37, pp. 364-372.

Benjamin M. (1992). Metal treatment at superfund sites by adsorptive filtration. *Emerging Technology Bulletin*, EPA/540/F-92/008, EUA.

Bensabat J. (2006). Artificial recharge in Israel. *AQUA2006, Water Science and Technology Integrated Management of Water Resources*, 23 a 26 de Novembro, Athens, Hellas.

Bertocchi A., Ghiani M., Peretti R., Zucca A. (2006). Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn. *J. Hazard. Mater*, 134, pp. 112-119.

Blight G. (1997). *Mechanics of residual soils*. (Blight G., Ed.) A.A. Balkema, Roterdão, Holanda.

Blight G. (2012). Origin and formation of residual soils (Chapter I). *In* Blight G., e Leong E. (2012). *Mechanics of residual soils*, (2nd edition), CRC Press.

Blight G. e Leong E. (2012). *Mechanics of residual soils*, (2nd edition), CRC Press.

Borba R. e Camargo O. (2009). Variação dos valores de KD de Metais Pesados ao longo de perfil do solo. I Congresso Internacional de Meio Ambiente Subterrâneo, São Paulo, Brasil.

Bower H. (1991). Role of Groundwater Recharge in Treatment and Storage of Wastewater for Reuse. *Water Science, Technology*, 24 (9), pp. 295-302.

Bower H. (2002). Artificial recharge of groundwater: hydrogeology and engineering. *Hydrogeology Journal*, 10, pp. 121-142.

Brand E. e Phillipson H. (1985). Sampling and testing of residual soils. A review of international practice. Technical Committee on Sampling and Testing of Residual Soils of the Int. Soc. for Soil Mec. and Found. Engineering. Scorpion Press, Hong Kong, 194 p.

Brissaud F., Restrepo M. e Soulié M. (1991). Infiltration for reclaiming stabilization pond effluents, *Water Science and Technology*, 24, pp. 185-193.

BS 1377:1990. (1990). Methods of test for soils for civil engineering purposes - part 2: classification tests.

Cabo F., Edlenbrunch K. e Tidball M. (2013). Dynamic management of water transfer between two interconnected river basins. Relatório de investigação N.º 2013-09, LAMETA, Montpellier, França, 30 p.

Carvalho A. (2009). Carta geotécnica da região da Guarda. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 189 p.

Castellano M., Turturro A., Riani P., Montanari T., Finocchio E., Ramis G. e Busca G. (2010). Bulk and surface properties of commercial kaolins. *Applied Clay Science*, 48, pp. 446-454.

Cavaleiro V. (1994). Contribuição para o conhecimento de recursos não metálicos da região da Guarda. Dissertação de Mestrado, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.

Cavaleiro V. (2001). Condicionantes geotécnicas à expansão do núcleo urbano da Covilhã. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Cavaleiro V. (2002). Proposta de perímetro de protecção das Termas do Cró, Universidade da Beira Interior, Portugal, 85 p.

Cernica J. (1995). *Geotechnical Engineering: Soil Mechanics*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Cetin S. e Pehlivan, E. (2007). The use of fly ash as a low cost, environmentally friendly alternative to activated carbon for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces Aspects*, 298 (1-2), pp. 83-87.

Chaari I., Medhioub M. e Jamoussi F. (2011). Use of clay to remove heavy metals from Jebel Chakir landfill leachate. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, 6 (2), pp. 143-148.

Charbeneau R. (2000). *Groundwater hydraulics and pollutant transport*. Prentice Hall PTR, New Jersey, EUA, 593 p.

Chazarenc F., Merlin G. e Gonthier Y. (2003). Hydrodynamics of horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 21 (2-3), pp. 165-173.

Collins K. (1985). Towards characterization of tropical soil microstructure. 1st Conf. Geomech. in Tropical Lateritic and Saprolitic Soils, Brasília, Brasil. 1, pp. 85-96.

Cook J. e Newill D. (1988). The field description and identification of tropical residual soils. *Geomechanics in Tropical Soils, Proc. Sec. Int. Conf.*, Singapore, A.A. Balkema, Roterão, 1, pp. 3-10.

Costa J. (1999). *Caracterização e constituição do solo* (6ª ed.). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

Costa J. (2011). *Caracterização e constituição do solo* (8ª ed.). Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

Costa P. (2002). *Avaliação em laboratório, do transporte de contaminantes no solo do aterro sanitário de Sauípe/Ba*. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

Craig R. (2004). *Craig's soil mechanics* (7th ed.), (S. Press, Ed.), Londres.

Criddle C., Alvarez L. e McCarty P. (1991). Microbial processes in porous media. *Transport processes in porous media*, B. J. Corapcoglu, ed., Kluwer Academic Publ., Holanda, pp. 639-691.

Crini G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97 (9), pp. 1061-1085.

Crites R. e Tchobanoglous G. (1998). *Small and decentralized wastewater management systems*, McGraw-Hill International Edit., New York, EUA.

Csobán K., Párkányi - Berka M., Joó P. e Behra P. (1997). Sorption experiments of Cr (III) onto silica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 141, pp. 347 - 364.

Dabaliz A. (2002). Etude d'un Réacteur (Contacteur) Gaz-Liquide à Jet Vertical Immersé en Vue de Son Application Dans le Traitement Des Eaux Usées. Tese de Doutorado, INSA de Lyon, Lyon, França, 192 p.

Darcy H. (1856). Les Fontaines Publiques de La Ville de Dijon. Dalmont, Paris.

Das B. (1985). Advanced soil mechanics (International student edition ed.). Washington: Hemisphere Publishing Corporation.

Das B. (2007). Fundamentos de Engenharia Geotécnica. São Paulo: Thomson Learning.

De Resende E., Mangrich A., Mangoni A., Scarpellini M., Casellato A. e Fernández T. (2012). Estudo espectroscópico de composto obtido da reação no estado sólido entre um complexo mononuclear de vanádio (IV) e caulinita, *Química Nova*, 35, pp. 257-261.

Decreto-Lei n.º112/2002 de 17 de Abril, Diário da República n.º90/2002 - I Série A, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.

Decreto-Lei n.º130/2012 de 22 de Junho, Diário da República n.º120/2012 - I Série, Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.

Decreto-Lei n.º147/2008 de 29 de Julho, Diário da República n.º145/2008 - 1ª Série, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.

Decreto-Lei n.º149/2004 de 22 de Junho, Diário da República n.º145/2004 - I Série A, Ministério do Ambiente, Lisboa.

Decreto-Lei n.º151-B/2013 de 31 de Outubro, Diário da República n.º211/2013 - 1ª Série, Ministério da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.

Decreto-Lei n.º152/97 de 19 de Junho, Diário da República n.º139/1997 - I Série A, Ministério do Ambiente, Lisboa.

Decreto-Lei n.º197/2005 de 8 de Novembro, Diário da República n.º214/2005 - I Série A, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.

Decreto-Lei n.º208/2008 de 28 de Outubro, Diário da República n.º209/2008 - 1ª Série, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.

Decreto-Lei n.º226-A/2007 de 31 de Maio, Diário da República n.º105/2007 - 1ª Série, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.

Decreto-Lei n.º235/97 de 3 de Setembro, Diário da República n.º203/1997 - I Série A, Ministério do Ambiente, Lisboa.

Decreto-Lei n.º236/98 de 1 de Agosto, Diário da República n.º176/98 - I Série A, Ministério do Ambiente, Lisboa.

Decreto-Lei n.º68/99 de 11 de Março, Diário da República n.º59/1999 - I Série A, Ministério do Ambiente, Lisboa.

Decreto-Lei n.º69/2000 de 3 de Maio, Diário da República n.º102/2000 - I Série A, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, Lisboa.

Decreto-Lei n.º77/2006 de 30 de Março, Diário da República n.º64/2006 - I Série A, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.

Dermatas D. e Meng X. (2003). Utilisation of fly ash for stabilisation/solidification of heavy metal contaminated soils. *Engineering Geology*, 70, pp. 337-394.

Dermatas D. e Meng X. (2004). Removal of As, Cr and Cd by adsorptive filtration. *Global Nest: the International Journal*, 6 (1), pp. 73-80.

Despacho n.º2339/2007 de 14 de Fevereiro, Diário da República n.º32/2007 - 2ª Série, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.

Despacho n.º4385/2015 de 30 de Abril, Diário da República n.º84/2015 - 2ª Série, Gabinete do Secretário de Estado do Ambiente, Lisboa.

Diamantino C. (2009). Recarga artificial de aquíferos: aplicação ao sistema aquífero da campina de Faro. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 326 p.

Dias L. (2014). Avaliação da capacidade reativa da componente fina dos solos residuais para a remoção de poluentes. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 131 p.

Dias M. (1998). Caracterização mineralógica e tecnológica de Argilas Especiais de Bacias terciárias Portuguesas. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal.

Díaz J., Gomez J., Armayor J. e Castano S. (2000). Recarga artificial de aquíferos. Síntesis metodológica. Estudio de actuaciones realizadas en la Provincia de Alicante. J.A. Hernández (Edt). Edições López Geta, Instituto Geológico e Mineiro de Espanha, Madrid, Espanha.

Diretiva n.º2000/60/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, de 23 de Outubro de 2000, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, L327 de 22 de Dezembro de 2000.

Diretiva n.º2004/35/CE do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, de 21 de Abril de 2004, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, L143 de 30 de Abril de 2004.

Diretiva n.º2006/118/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro de 2006, Jornal Oficial da União Europeia, L372/19 de 27 de Dezembro de 2006.

Diretiva n.º85/337/CEE do Conselho, de 27 de Junho de 1985, Jornal Oficial, L175 de 5 de Julho de 1985.

Diretiva n.º91/676/CEE do Conselho, de 12 de Dezembro de 1991, Jornal Oficial, L375 de 31 de Dezembro de 1991.

Diretiva n.º97/11/CEE do Conselho, de 3 de Março de 1997, Jornal Oficial, L073 de 14 de Março de 1997.

Diretiva n.º91/271/CEE do Conselho, de 21 de Maio de 1991, Jornal Oficial das Comunidades Europeias, L135/40 de 30 de Maio de 1991.

Duarte I. (2002). Solos residuais de rochas granitóides a sul do Tejo: características geológicas e geotécnicas. Tese de Doutoramento, Universidade de Évora, Évora, Portugal.

Dunn I., Anderson L., e Kiefer F. (1980). Fundamentals of Geotechnical Analysis. New York: John Wiley & Sons, Inc.

Eden S., Gelt J., Megdal S., Shipman T., Smart A. e Escobedo M. (2007). Artificial Recharge: A Multi-Purpose Water Management Tool. NEYSLETTER ARROYO, Water Resources Research Center, College of Agriculture and Life Sciences, University of Arizona, Tucson, Arizona.

Eliasson J. (2002). Rule Development Committee Issue Research Report-Draft: Hydraulic Loading. Washington State Department of Health, Washington, EUA, 31 p.

Especificação LNEC E 196. (1966). Solos. Análise granulométrica.

Especificação LNEC E 201. (1967). Solos. Determinação do teor em matéria orgânica.

Especificação LNEC E 204. (1967). Solos. Determinação da baridade seca "in situ" pelo método da garrafa de areia.

Especificação LNEC E 230. (1967). Solos. Determinação do pH.

Especificação LNEC E 239. (1970). Solos. Análise granulométrica por peneiração húmida.

Especificação LNEC E 240. (1970). Solos. Classificação para fins rodoviários.

Essandoh H., Tizaoui C., Mohamed M., Amy G. e Brdjanovic D. (2011). Soil aquifer treatment of artificial wastewater under saturated conditions. *Water Research*, 45, pp. 4211-4226.

Fael C. (2007). Erosões Localizadas Junto de Encontros de Pontes e Respetivas Medidas de Proteção. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Färm C. (2002). Metal sorption to natural filter substrates for storm water treatment - column studies. *The Science of the Total Environment* 298, pp. 17-24.

Figueiredo H. (2007). Reutilização catalítica de biossorventes suportados em zeólitos. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Portugal.

Fike W. (2001). Sorption of cadmium, copper, lead, and zinc as influenced by pH, ionic strength and selected soil components. Tese de Doutoramento, Virgínia Polytechnic Institute and State University, Virgínia, EUA.

Fiúza A. (2004). Proteção e reabilitação de solos e aquíferos contaminados, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto.

Fogler H. (1999). *Elements of chemical reaction engineering*. Bk&cdr, 3ª edição, Prentice Hall Inc., New Jersey, EUA, 967 p.

Folque J. (1987). *Introdução à Mecânica dos Solos*, LNEC, Lisboa.

Fonseca A. (2000). Contribuição para o estudo do efeito do pH no processo de desnitrificação. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, Lisboa, Portugal, 137 p.

Fourie A. (1997). Classification and index tests (Chapter 5). *In* Blight, G. (1997). *Mechanics of residual soils*. Balkema, Roterdão, Holanda.

Fourie A., Irfan T., Queiroz de Carvalho J., Simmons J. e Wesley L. (2012). Microstructure, mineralogy and classification of residual soil, (Chapter 2). *In* Blight G. e Leong E. (2012). *Mechanics of residual soils*, (2nd edition), CRC Press.

Freundlich H. (1906). Over the adsorption in solution. *J. Phys. Chem.*, 57, pp. 385-471.

Gadsen J. (1975). *Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds*, London, Butterworths.

Gale I. e Dillon P. (2005). Strategies for managed aquifer recharge in semi-arid areas. Compiled by the International Association of Hydrogeologists - Commission on Management of Aquifer Recharge IAH - MAR, with the support of UNESCO International Hydrological Programme (IHP), Project on Artificial Recharge and Management of Water Resources in Arid and Water Scarce Zones (UNESCO G-WADI) and the British Department for International Development (DFID).

Galvão A. (2009). Comportamento Hidráulico e Ambiental de Zonas Húmidas Construídas para o Tratamento de Águas Residuais, Tese de Doutoramento, Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior Técnico, 394 p.

Garga V. e Blight G. (1997). Permeability (Chapter 7). *In* Blight, G. (1997), *Mechanics of residual soils*. Balkema, Roterdão, Holanda.

Garzón-Zúñiga M., Lessard P., Aubry G. e Buelna G. (2007). Aeration effect on the efficiency of swine manure treatment in a trickling filter packed with organic materials. *Water Science & Technology*, 55 (10), pp. 135-143.

Geadá O. (2006). Remoção de corantes têxteis utilizando resíduos agrícolas da produção de milho. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Gomes C. (1988). *Argilas: o que são e para que servem*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.

Grady Jr W., Daigger G. e Lim H. (1999). *Biological wastewater treatment*. 2ª edição, Marcel Dekker, Basel, Suíça, 1076 p.

Grim R. (1953). *Clay Mineralogy*. MacGraw-Hill Book Company, Inc. New York.

Grunheid S., Amy G., Jekel M., (2005). Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. *Water Research*, 39 (14), pp. 3219-3228.

Guessab M., Bize J., Schwartzbrod J., Maul A., Morlot M., Nivault N. e Schwartzbrod L. (1993). Wastewater treatment by infiltration-percolation on sand: results in Ben-Sergao, Morocco, *Water Science and Technology*, 27 (9), pp. 91-95.

Gupta A. e Gupta S. (2001). Simultaneous carbon and nitrogen removal from high strength domestic wastewater in an aerobic RBC biofilm. *Water Research*, 35 (7), pp. 1714-1722.

Gupta V. e Ali I. (2000). Utilisation of bagasse fly ash (a sugar industry waste) for the removal of copper and zinc from wastewater. *Separation and Purification Technology*, 18 (2).

Hajjaji M., Kacim S. e Boulmane M. (2002). Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco). *Applied Clay Science*, 21, pp. 203-212.

Hatt B., Deletic A. e Fletcher T. (2007). Stormwater reuse: designing biofiltration systems for reliable treatment. *Water Science & Technology*, 55 (4), pp. 201-209.

Hencher S. e Martin R. (1982). The description and classification of weathered rocks in Hong Kong for engineering purposes. *Proc. 7th Southeast Asian Geotechnical Conference*, Hong Kong, 1, pp.125-142.

Hernandez-Ramirez O. e Holmes S. (2008). Novel and modified materials for wastewater treatment applications. *Journal of Materials Chemistry*, 18 (24).

Hidalgo C., Etchevers J., Martínez-Richa A., Yee-Madeira H., Calderon H., Vera-Graziano R. e Matus F. (2010). Mineralogical characterization of the fine fraction (< 2 μm) of degraded volcanic soils and tepetates in Mexico, *Applied Clay Science*, 49, pp. 348-358.

Ho Y. e McKay G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, 34 (5), pp. 451-465.

Houba V., van der Lee J. e Novozamsky I. (1995). *Soil Analysis Procedures, Other procedures* Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University.

Huang K., Toride N. e Genuchten M. (1995). Experimental Investigation of Solute Transport in Large, Homogeneous and Heterogeneous, Saturated Soil Columns. *Transport in Porous Media*, 18, pp. 283-302.

IAEG. (1979). Classification of Rocks and Soils for Engineering Geological Mapping - Part I: Rock and Soil Materials. Bulletin of the International Association of Engineering Geology, 19, pp. 364-371.

IED (2010). Relatório sobre os objetivos de desenvolvimento do milénio 2010. Instituto de Estudos para o Desenvolvimento, Mem Martins, Portugal, 80 p.

Indrawan I., Rahardjo H. e Leong E. (2006). Effects of coarse-grained materials on properties of residual soil. Engineering Geology, 82, pp. 154-164.

IPCC (2014). Climate change 2014: impacts, adaptation, and vulnerability. Part A: global and sectoral aspects. Intergovernmental Panel on Climate Change, Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido, 1132 p.

Irfan T. (1996). Mineralogy, fabric properties and classification of weathered granites in Hong Kong. Quarterly Journal of Engineering Geology, 29, pp. 5-35.

ISCID (2007). Israel. Israel National Committee of International Commission on Irrigation and Drainage (ICID) - ISCID.

ISO 15586 (2003). Water quality. Determination of trace elements using atomic absorption spectrometry with graphite furnace. Norma internacional, International Organization for Standardization, Genebra, Suíça, 7 p.

ISO/TS 17892-1. (2004). Geotechnical investigation and testing - laboratory testing of soil - part 1: determination of water content.

ISO/TS 17892-12. (2004). Geotechnical investigation and testing - laboratory testing of soil - part 12: determination of Atterberg limits.

ISO/TS 17892-2. (2004). Geotechnical investigation and testing - laboratory testing of soil - part 2: determination of density of fine-grained soil.

ISO/TS 17892-3. (2004). Geotechnical investigation and testing - laboratory testing of soil - part 3: determination of particle density - pycnometer method.

ISO/TS 17892-4. (2004). Geotechnical investigation and testing - laboratory of soil - part 4: determination of particle size distribution.

ISO/TS 17892-5. (2004). Geotechnical investigation and testing - laboratory testing of soil - part 5: incremental loading oedometer test.

ISRM (1981). Basic Geotechnical description of rock masses. *Int. Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts*, 18, pp. 85-110.

IWA (2015). The Lisbon charter. International Water Association, Londres, Reino Unido, 16 p.

Jacinto E., Carvalho J., Cardoso F. e Guimarães R. (2012). Perfil de intemperismo e infiltração (Capítulo 7). *In* J. Carvalho, G. Junior e E. Carvalho (2012). Tópicos sobre infiltração: teoria e prática aplicadas a solos tropicais. Faculdade de Tecnologia, Brasília.

Jarog D., George S. e Anderson P. (1992). Adsorption and filtration with oxide coated granular activated carbon. *Proc.*, 203^a ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, pp. 711-714.

Jelinkova V., Císlerová M., Pohlmeier A. e Dusschoten D. (2010). Tracer Experiments within Composite Soil Column Investigated by MRI. *Soil & Water Res.*, 5 (2), pp. 39-48.

Jellali S., Sediri T., Kallali H., Anane M. e Jedidi N. (2009). Analysis of hydraulic conditions and HRT on the basis of experiments and simulations on soil column, *Desalination* 246, pp. 435-443.

Jenssen P., Krogstad T., Paruch A., Maehlum T., Adam K., Arias C., Heistad A., Jonsson L., Hellstrom D., Brix H., Yli-Halla M., Vrale L. e Valve M. (2010). Filter bed systems treating domestic wastewater in the Nordic countries - Performance and reuse of filter media. *Ecological Engineering*, 36 (12).

Jiang M., Wang Q., Jin X., Chen Z. (2009). Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay. *Journal of Hazardous Materials*, 170, pp. 332-339.

Jiménez B., Noyola A., Capdeville B., Roustan M. e Faup, M. (1988). Design Dextran blue colorant as a reliable tracer in submerged filters. *Water Research*, 22 (10), pp. 1253-1257.

Kadlec R. e Wallace S. (2008). *Treatment wetlands*, CRC Press, Boca Raton, EUA.

Kallali H., Anane M., Jellali S. e Tarhouni J. (2007). GIS-Based multi-criteria analysis for potencial wastewater aquifer recharge sites. *Desalination*, 215, pp. 111-119.

Knox R., Sabatini D. e Canter L. (1993). *Subsurface Transport and Fate Processes*. Lewis Publishers. Florida, USA, 430 p.

Koenig A. e Liu L. (2001). Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors. *Water Research*, 35 (8), pp. 1969-1978.

Koppelman M., Emerson A. e Dillard J. (1980). Adsorbed Cr (III) on Chlorite, Illite and Kaolinite: on X-Ray photoelectron spectroscopic study. *Clays and Clay Minerals*, 28 (2), pp. 119-124.

Krisdani H., Rahardjo H. e Leong E. (2008). Effects of different drying rates on shrinkage characteristics of a residual soil and soil mixtures. *Engineering Geology*, 102, pp. 31-37.

Kumpiene J., Lagerkvist A. e Maurice C. (2008). Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments - a review. *Waste Management*, 28, pp. 215-225.

Lambe T. e Whitman R. (1979). *Soil mechanics*, SI version. New York: John Wiley & Sons.

Lancellotta R. (1995). *Geotechnical Engineering*. A.A. Balkema, Roterdão.

Lancellotta R. (2009). *Geotechnical Engineering*. 2nd edition, Taylor & Francis, Londres.

Langmuir I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am Chem Soc.*, 40 (8), pp. 1361-1403.

LeClaire, J. (1985). Adsorption of copper and cadmium onto soils: Influence of organic matter. Tese de Doutoramento. University of California, Riverside. Riverside, CA.

Lagergren S. (1898). About the theory of so called adsorption of soluble substances, *Ksver Veterskapsakad Handl.*, 24, pp. 1-6.

Lei n.º54/2005 de 15 de Novembro, Diário da República n.º219/2005 - I Série A, Assembleia da República, Lisboa.

Lei n.º58/2005 de 29 de Dezembro, Diário da República n.º249/2005 - I Série A, Assembleia da República, Lisboa.

Leitão T., Barbosa A., Ikävalko V., Menezes J. e Zakharova T. (2002). Avaliação e gestão ambiental das águas de escorrências de estradas - 2º Relatório, Proc. 0607/1/14666. Departamento de Hidráulica - Grupo de Investigação de Águas Subterrâneas - Laboratório Nacional de Engenharia Civil.

Lemos F., Lopes J. e Ribeiro F. (2002). *Reactores químicos*, IST, Lisboa.

Lencastre A. (1996). Hidráulica Geral. Edição Luso-Brasileira. Lisboa, 651 p.

Lentys A e Lercher J. (2001). Techniques of Zeolite Characterization. *in* van Bekkum H., Flanigen E., Jacobs P., Jansen J. (2001), Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands.

Leroueil S. e Vaughan P. (1990). The general and congruent effects of structure in natural soils and weak rocks. *Géotechnique*, 40 (3), pp. 467-488.

Levenspiel O. (1986). The chemical reactor omnibook. O.S.U., Book Store Inc, Nework, EUA, 720 p.

Li Y., Liu C., Luan Z., Peng X., Zhu C., Chen Z., Zhang Z., Fan J., Jia Z. (2006). Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *J. Hazard. Mater.*, 137, pp. 374-383.

Little A. (1969). The Engineering classification of residual tropical soils. *Proc. VII, ICSMFE*, México City, 1, pp. 1-10.

Liu Y., Yang T., Yuan D., Wu X. (2010). Study of municipal wastewater treatment with oyster shell as biological aerated filter medium. *Desalination*, 254 (1-3).

Lluria M. (2009). Successful application of managed aquifer recharge in the improvement of the water resources management of semi-arid regions: Examples from Arizona and the Southwestern U.S.A. *Boletín Geológico y Minero*, 120 (2), pp. 111-120.

Lombie E., Hamon R., McGrath S., McLaughlin M. (2003). Lability of Cd, Cu, and Zn in polluted soils treated with lime, beringite and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals using isotopic techniques. *Environmental Science & Technology*, 37, pp. 979-984.

LQARS (2006). Manual de fertilização das culturas. INIAP - Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Lisboa, 282 p.

Lukman S., Essa M., Mu'azu N., Bukhari A., Basheer C. (2013). Adsorption and desorption of heavy metals onto natural clay material: Influence of initial pH. *J. of Environmental Science and Technology*, 6 (1), pp. 1-15.

Lumb P. (1962). The properties of decomposed granite. *Géotechnique*, 12, pp. 226-243.

Lumb P. (1975). Slope failures in Hong Kong. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 8, pp. 31-65.

Madejová J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy*, Elsevier Science B.V. 31, pp. 1-10.

Mano A. (1996). Contribuição para o estudo do processo de desnitrificação em reactores biológicos de filme fixo. Tese de Doutoramento, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, Lisboa, Portugal, 317 p.

MAOT (2001). Programa nacional para o uso eficiente da água (PNUEA). LNEC, ISA, Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, Lisboa.

MAOTDR (2007). Plano estratégico de abastecimento de água e de saneamento de águas residuais (2007-2013) - PEAASAR II. Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa, 172 p.

Marecos do Monte H. (2005). Reutilização de águas residuais: benefícios, constrangimentos e soluções tecnológicas. Seminário sobre Aplicação em Portugal e na União Europeia das Diretivas Incidentes no Ciclo Urbano da Água, 19 a 21 Setembro, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 12 p.

Marecos do Monte H. e Albuquerque A. (2010). Reutilização de águas residuais. Guia Técnico, nº14, ERSAR, Lisboa, 339 p.

Marel H. e Bentelbacher H. (1976). Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures, NY, Elsevier Science Publishers.

Marques S. (2001). Estudo geomecânico de solos residuais graníticos. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Martin R. e Hencher S. (1986). Principles for description and classification of weathered rocks for engineering purposes. In Hawkins A. B. (ed.), *Site Investigation Practice: Assessing BS5930*, Geological Society, Engineering Geology Special Publication, London, 2, pp. 299-308.

Martinez C. e Wise W. (2003). Analysis of constructed treatment wetland hydraulics with the transient storage model OTIS. *Ecological Engineering*, 20 (3), pp. 212-222.

Martins, A. (1998). Contribuição para o estudo dos efeitos do oxigénio dissolvido e do excesso de carbono no processo de desnitrificação. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Monte de Caparica, Lisboa, Portugal.

Martins M. (2011). Remoção de zinco em solução aquosa por filtração reativa: efeito da constituição do meio do meio filtrante. Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Braga, Portugal.

Matos Fernandes M. (1994). Mecânica dos Solos (Vol. I). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Matos Fernandes M. (2011). Mecânica dos Solos: Conceitos e Princípios Fundamentais (2ª ed., Vol. I). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Mendoza-Espinosa L. e Stephenson T. (1999). A review of biological aerated filters (BAFs) for wastewater treatment. *Environmental Engineering Science*, 16 (3), pp. 201-216.

Metcalf & Eddy. (1991). Wastewater engineering - Treatment, disposal and reuse. 3ª edição, McGraw Hill International Editions, Nova Iorque, EUA, 1338 pp.

Meurer E., Rheinheimer D. e Bissani C. (2006). Fenômenos de sorção em solos. *In: Meurer E. (Ed.), Fundamentos da química do solo*. Porto Alegre, Evangraf, Brasil, pp.117-162.

MFA (2007). Israel's Chronic Water Problem. 10 Aug 2002, Site Israel Ministry of Foreign Affairs.

Mozgawa M. (2000). The influence of some heavy metals cations on the FTIR spectra of zeolites. *Journal of Molecular Structure*, 555 (1-3), pp. 299 - 304.

Nabizadeh R., Mesdaghinia A., Nasser S., Mahvi A. e Shariat M. (2000). Analyzing flow characteristics and influence of biological growth on dispersion in aerated submerged fixed-film reactors (ASFFR). *Biofilm Journal*, 5, Paper 1, pp. 1-10.

Nayak P. e Singh B. (2007). Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bull. Mater. Sci.* 30 (3), pp. 235-238.

Nelson D. e Sommers L. (1996). Total carbon, organic carbon and organic matter. *In Methods of soil analysis, Part 3, Chemical Methods - SSSA, Book series n.º5*, pp. 961-1010.

Nepomuceno M. (2005). Metodologia para a composição de betões auto-compactáveis. Tese de Doutoramento, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Norma Portuguesa Definitiva NP 143. (1969). Solos. Determinação dos limites de consistência, IGPAI, Lisboa.

Norma Portuguesa Definitiva NP 83. (1965). Solos. Determinação da densidade das partículas, IGPAI, Lisboa.

Norma Portuguesa Definitiva NP 84. (1965). Solos. Determinação do teor em água. IGPAI, Lisboa.

Nishida K. (1999). Peculiarities of properties and problematic behaviour of residual soils. Proc. Problematic Soils. Eds. Yanagisawa, Moroto e Mitachi. Balkema/Roterdão, pp. 865-884.

NNC (2002). Management of aquifer recharge and subsurface storage. Making better use of our largest reservoir. Seminar Wageningen 18 e 19 de Dezembro 2002, Organizado por Netherlands National Committee (NNC) para a International Association of Hydrogeologists (IAH), 106 p.

Nogueira R., Mel, L., Purkhold U., Wuertz S. e Wagner M. (2002). Nitrifying and heterotrophic population dynamics in biofilm reactors: effects of hydraulic retention time and the presence of organic carbon. Water Research, 36 (2), pp. 469-481.

Nojd P., Lindroos A., Smolander A., Derome J., Lumme I. e Helmisaari H. (2009). Artificial recharge of groundwater through sprinkling infiltration: Impacts on forest soil and the nutrient status and growth of Scots pine. The Science of the Total Environment, 407, pp. 3365-3371.

Novais Ferreira H. (1985). Characterisation, identification and classification of tropical laterite and saprolitic soils for Geotechnical purposes. Proc. First Int. Conf. On Tropical Saprolitic and Lateritic Soils, Brasília. Relatório n.º76/85, NGR, LNEC, Lisboa.

NRC (1994). Ground Water Recharge using Waters of Impaired Quality. National Research Council (NRC), Committee on Ground Water Recharge, Water Science and Technology Board, Commission on Geosciences, Environment, and Resources, Washington, D.C., National Academy Press, 182 p.

Oliveira J. (2008). Estudo da Influência do Material de Enchimento na Remoção de Matéria Orgânica, Azoto e Sólidos em Leitos de Macrófitas do Tipo ESSH. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.

Oliveira, M. (2004). Recarga de águas subterrâneas. Métodos de avaliação. Tese de Doutoramento, Universidade de Lisboa, Lisboa, Portugal, 440 p.

OMS. (2007). Desalination for safe water supply: guidance for the health and environmental aspects applicable to desalination. Organização Mundial da Saúde, Suíça.

Opoku B. (2007). Suitability of different reactive filter media for onsite wastewater. Dissertação de Mestrado, KTH Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suécia.

Paredes D., Kusch P., Mbwette T., Stange F., Mueller R., e Koeser H. (2007). New aspects of microbial nitrogen transformations in the context of wastewater treatment - A review. *Engineering in Life Sciences*, 7 (1), pp. 13-25.

Pavelic P., Dillon P., Mucha M., Nakai T., Barry K., e Bestland E. (2011). Laboratory Assessment of Factors Affecting Soil Clogging of Soil Aquifer Treatment Systems. *Water Research* 45, pp. 3153-3163.

Pedrero F. (2010). Sustainable irrigation management with reclaimed water. Tese de Doutorado, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), Múrcia, Espanha, 155 p.

Pereira F. (2008). Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificadas quimicamente. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, Brasil.

Pereira P., Lemos V., Rodrigues E. e Faial K. (2013). Adsorção de molibdato em minerais de argilas naturais e modificadas em ácido sulfúrico, ácido húmico e ureia, *Cerâmica*, 59, pp. 170-180.

Pescod M. (1992). Wastewater Treatment and Use in Agriculture. FAO Irrigation and Drainage Paper 47, Roma.

Pinto D. (2011). Comportamento Termomecânico de um Betão Refractário de 100% Alumina para Aplicações Monolíticas, Tese de Doutorado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.

Portaria n.º1450/2007 de 12 de Novembro, Diário da República n.º217/2007 - 1ª Série, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional, Lisboa.

Queiroz de Carvalho J. e Simmons J. (1997). Mineralogy and Microstructure (Chapter 3). *In* Blight G. (1997), *Mechanics of residual soils*. Balkema, Roterdão, Holanda.

Quiggin J. (2006). Urban water supply in Australia: the option of diverting water from irrigation. *Public Policy*, 1 (1), pp. 14-22.

- Quintela A. (2000). Hidráulica. 7ª Edição. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 539 p.
- Rahardjo H., Aung K., Leong E., e Reza R. (2004). Characteristics of residual soils in Singapore as formed by weathering. *Engineering Geology*, 73, pp. 157-169.
- Ramísio P. (2007). Retenção de metais pesados de escorrência rodoviárias por filtração reactiva. Tese de doutoramento. Universidade do Minho, Braga, Portugal.
- Rangaiah G. e Krishnaswamy P. (1990). Application of time domain curve-fitting to parameter-estimation in RTD models, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 23 (2).
- Resolução do Conselho de Ministros nº113/2005 de 30 de Junho, Diário da República nº124/2005 I Série-B.
- Resolução do Conselho de Ministros nº83/2005 de 19 de Abril, Diário da República nº76, I Série-B.
- Ribeiro P., Albuquerque A., Quinta-Nova L. e Cavaleiro V. (2010). Recycling pulp mill sludge to improve soil fertility using GIS tools, *Resources, Conservation and Recycling*, 54, pp. 1303-1311.
- Ríos C., Williams C. e Fullen M. (2009). Nucleation and growth history of zeolite LTA synthesized from kaolinite by two different methods. *Applied Clay Science*, 42, pp. 446-454.
- Riscado J., Cavaleiro V. e Andrade Pais L. (2011). Comportamento Mecânico de um Solo Residual Utilizando o Conceito de Estado Crítico, *International Conference on Engineering UBI2011*, 28 a 30 de Novembro de 2011, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal.
- Rodrigues C. (2003). Caracterização geotécnica e estudo do comportamento geomecânico de um saprólito granítico da Guarda. Tese de Doutoramento, Universidade de Coimbra, Coimbra, Portugal.
- Ruan H. e Gilkes R. (1995). Kinetics of Phosphate sorption and desorption by synthetic aluminous goethite before and after thermal transformation to hematite, *Soil Science and Plant Nutrition*, Faculty of Agriculture, University of Western Australia, Nedlands, 6907, Austrália.
- Ruthven D. (1984). Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, Londres, Reino Unido.

Sandroni S. (1985). Sampling and testing of residual soils in Brazil. Sampling and Testing of Residual Soils - a Review of international Practice. ISSMFE Technical Committee on Sampling and Testing of Residual Soils, ISSMFE, pp. 31-50.

Santamaria J., Herguido J., Menéndez M. e Monzón A. (1999). Ingeniería de reactores, Editorial Síntesis SA, Espanha.

Santos M. (2008). Reutilização de águas residuais urbanas tratadas. Dissertação de Mestrado, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal, 100 p.

Santos N. (2010). Estudo da influência de caudais pluviais na capacidade de tratamento do leito de macrófitas da ETAR de Vila Fernando. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 104 p.

Schenkeveld M., Morris R., Budding B. e Helmer J. (2004). Seawater and brackish water desalination in the Middle East, North Africa and Central Asia: A review of Key issues and experience in six countries. Relatório técnico, Banco Mundial, Nimes, França.

Sequeira Braga, M. (1988). Arenas e depósitos associados da bacia de drenagem do rio Cávado (Portugal) - contribuição para o estudo da arenização, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, Portugal, 325 p.

SEWRPC (2006). State-of-the-art of water supply practices Report. Southern Wisconsin Regional Planning Commission, Technical Report, n.º43.

Shevah Y. (1982). Israel. TAHAL Consulting Eng. Ltd., Tel-Aviv, Israel, ICID Publications: Irrigation and Drainage in the World - A Global Review, vol. III, Editado por K.K. Framji, B.C. Garg e S.D.L. Luthra, 3ª edição.

Shevah Y. (2000). Irrigation and Agriculture Experience and Options in Israel. TAHAL Consulting Eng. Ltd, Israel, Prepared for Thematic Review IV.2: Assessment of Irrigation Options to the World Commission on Dams, Cape Town.

Silva F. (2011). Estudo do Potencial de Recarga de Aquíferos com Águas Residuais Tratadas utilizando Sistemas de Informação Geográfica. Dissertação de Mestrado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 87 p.

Silva G., Franson R. e Gonçalves R. (2003). Filtros biológicos percoladores para pós-tratamento de efluentes anaeróbios em pequenas comunidades. In Atas do XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária, comunicação IV - 21, Joinville, Santa Catarina, Brasil, 6 p.

Silva I. (2013). Desenvolvimento de Agregados Artificiais por Ativação Alcalina de Lamas Residuais para Utilização no Tratamento de Águas Residuais. Tese de Doutorado, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 231 pp.

Silva J. (2010). Avaliação da capacidade de tratamento de um biofiltro com utilização de agregados geopoliméricos artificiais, Dissertação de Mestrado em Engenharia Civil, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, 96 p.

Silva M. e Santana G. (2013). Caulinita: estrutura cristalina, técnicas físicas de estudo e adsorção, *Scientia Amazonia*, 2 (3), pp. 54-70.

Skempton A. (1953). The colloidal activity of clays. *Proc. 3rd Int. Conf. on Soil Mechanics and Foundation Engineering*, 1, pp. 57.

Smakhtin V., Revenga C. e Döll P. (2004). Taking into Account Environmental Water Requirements in Global-Scale Water Resources Assessments Comprehensive Assessment Research Report 2. Colombo, Sri Lanka: Comprehensive Assessment Secretariat, International Water Management Institute.

Soares M. (2004). Coeficiente de distribuição (KD) de metais pesados em solos do Estado de São Paulo, Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Brasil, 202 p.

Soveral-Dias, J., *et al.* (1980). Guia Prático de Fertilização. Serviço de Análise de Terras e de Análise Foliar. DGER, Laboratório Químico Agrícola Rebelo da Silva, Lisboa, 72 p.

Sridharan A. (1988). Engineering properties of tropical soils. General report - *Proc. 2th. Int. Conf. Geomechanics in Tropical Soils*, Singapore. 2, pp. 527-540.

Srivastava P., Singh B. e Angove M. (2012). Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite. *J. Colloi. Interf. Sci.*, 290, pp. 28-38.

Stagnitti F., Parlange J., Steenhuis T., Barry D., Li L. e Lockington D. (2006). Mathematical Equations of the Spread of Pollution in Soils. In *Mathematical In Hydrological Systems Modeling*, Vol. II, EOLSS Publishers, Oxford, Reino Unido, 15 p.

Talaat H., El Defrawy N., Abulnour A. e Tawfik, A. (2011). Evaluation of heavy metals removal using some Egyptian clays. *Proc. 2nd International Conference on Envirommental Science and Technology*, IPCBEE, 6, pp. 37-42.

Tay J. e Show K. (1998). Media-induced hydraulic behavior and performance of upflow biofilters. *Journal of Environmental Engineering-Asce*, 124 (8).

Tchobanoglous G., Burton F., Stensel H. (2003). *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*. 4ª Edição. McGraw-Hill, Nova Iorque, EUA.

Teixeira A. (2000). Remoção de metais pesados de efluentes industriais mediante técnicas de absorção, utilizando como absorventes argilas nacionais. *Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal*.

Teixeira C., Martins J., Medeiros A., Pilar L., Pinto de Mesquita L., Ferro M., Fernandes A. e Rocha A. (1962). *Carta Geológica de Portugal na escala 1:50000, notícia explicativa da folha 18-C*.

Terzaghi K., Peck R., Mesri G. (1996). *Soil Mechanics in Engineering Practice*. 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York.

Townsend F. (1985). Geotechnical characteristics of residual soils. *Journal of Geotechnical Engineering*, 111 (1), pp. 77-94.

Tuddenham, W. e Lyon, R. (1960). *Anal. Chem.*, 32, pp. 1630-1634.

Vallejo L., Ferrer M., Ortuño L., Oteo C. (2002). *Ingeniería Geológica*, Pearson Educación, Madrid, 744 p.

van Genuchten M. (1980). Determining transport parameters from solute displacement experiments. *Research Report, Agricultural Research Service, USDA Riverside, California, EUA*, 27 p.

van Genuchten M. e Alves W. (1982). Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. *Technical Bulletin, Agricultural Research Service, USDA Riverside, California, EUA*.

van Reeuwijk. (2002). *Procedures for soil analysis*, Sixth edition, ISRIC, FAO.

Vargas M. (1953). Some engineering properties of residual clay soils occurring in southern Brazil. *Proc. of the 3rd International Conference Soil Mechanics and Foundation Engineering, Zurich, 1*, pp. 259-268.

Vargas M. (1971). Geotécnica dos solos residuais. *Revista Latino-Americana de Geotecnia*, 1, pp. 20-41.

Vaughan P., Kwan C. (1984). Weathering, structure and in situ stress in residual soils. *Géotechnique*, 34 (1) pp. 43-59.

Vaughan P., Maccarini M. e Mokhtar S. (1988). Indexing the engineering properties of residual soil. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, 21, pp. 69-84.

Vaughan P. (1988). Characterising the mechanical properties of in-situ residual soil. *Proc. of the Second International Conference on Geomechanics in Tropical Soils*, Singapore, 2, pp. 469-487.

Verma M., Brar S., Blais J., Tyagi R. e Surampalli R. (2006). Aerobic biofiltration processes- Advances in wastewater treatment. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 10 (4) pp. 264-276.

Viana da Fonseca A. (1988). Caracterização Geotécnica de um Solo Residual da Região do Porto, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Viana da Fonseca A. (1996). Geomecânica dos Solos Residuais do Granito do Porto. Critérios para Dimensionamento de Fundações Directas. Tese de Doutoramento. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

Viana da Fonseca A., Matos Fernandes M., Cardoso A. e Martins J. (1994). Portuguese experience on geotechnical characterization of residual soils from granite. *Proc. 13th Int. Conf. On Soil Mechanics and Foundation Engineering*, New Delhi, 1, pp. 337-380.

Viana da Fonseca A., Matos Fernandes M. e Cardoso A. (1997). Interpretation of a footing load test on a saprolitic soil from granite. *Géotechnique*, 47 (3), pp. 633-651.

von Sperling M. (2001). Coliformes e pH - médias aritméticas, médias geométricas e medianas. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, João Pessoa - PB, 7 p.

Voudouris K. (2011). Artificial recharge via boreholes using treated wastewater: Possibilities and prospects. *Water*, 3, pp. 964-975.

Vuurman M., Wachs I., Stufkens D. e Oskam A. (1993). Characterization of chromium oxide supported on Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, and SiO₂ under dehydrated conditions. *Journal of Molecular Catalysis*, 80 (2), pp. 229-227.

Vymazal J. (2003). Types of constructed wetlands. Actas do International Seminar on the Use of Aquatic Macrophytes for Wastewater Treatment in Constructed Wetlands, 8 e 10 de Maio de 2003, Lisboa, Portugal, pp. 35-79.

Vymazal J. e Kropfelova I. (2008). Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow. Environmental Pollution, 14, 566 p.

Wanner O., Eberl H., Morgenroth E., Noguera D., Picioreanu C., Rittmann B. e van Loosdrecht M. (2006). Mathematical modeling of biofilms. Scientific and Technological Report N° 18, IWA Publishing, London (UK).

Weber Jr W. e DiGiano F. (1996). Process dynamics in environmental systems. John Willey & Sons Inc., Toronto, Canadá, 943 p.

Wesley L. (2010). Geotechnical Engineering in Residual soils. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons.

Wesley L. e Irfan T. (1997). Classification of residual soils (Chapter 2). in Blight G. (1997), Mechanics os residual soils. Balkema, Roterdão, Holanda.

Wesley L. (1988). Engineering classification of residual soils. Geomechanics in Tropical Soils: Proc. of the 2nd International conference on geomechanics in tropical soils, Singapore, A.A. Balkema, Roterdão, 1, pp. 77-84.

Wesley L. (1990). Influence of structure and composition on residual soils. Journal of Geotechnical Engineering, 116 (4), pp. 589-603.

Wolf, R.G. (1963). Am. Mineral. 48, pp. 390-399.

Wu Y., Zhang S., Guo X. e Huang H. (2008). Adsorption of chromium(III) on lignin. Bioresource Technology, 99, pp. 7709-7715.

Lista de publicações realizadas

1. Artigos em revistas internacionais indexados ao SCOPUS

- i. Albuquerque A., Scalize P., Ferreira N. e Silva F. (2015). Multi-criteria analysis for site selection for the reuse of reclaimed water and biosolids, *Revista Ambiente & Agua - An Interdisciplinary Journal of Applied Science* 10 (1), pp. 22-34. DOI: 10.4136/ambi-agua.1550

2. Comunicações em encontros técnico-científicos (internacionais)

- i. Sardinha N., Albuquerque A., Silva F. e Scalize P. (2014). GIS-based site selection for agriculture irrigation with reclaimed water. Actas da 11th International Conference on Hydroinformatics (HIC2014), 17 a 21 de agosto de 2014, City College of New York, Nova York, EUA
- ii. Silva F., Albuquerque A., Arrobas M., Cavaleiro V., Marecos do Monte H. e Scalize P. (2013). Utilização de solos residuais para infiltração de águas residuais tratadas. 27º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 15 a 19 de Setembro de 2013, Goiânia, Brasil
- iii. Cavaleiro V., Casinhas C., Albuquerque A., Carvalho A. e Silva F. (2012). Evaluation of the groundwater quality in the Alcochete area using GIS. 1st International Congress on Water, Waste and Energy Management, 23 a 25 de Maio de 2012, Salamanca, Espanha
- iv. Silva F., Albuquerque A., Marecos do Monte H., Cavaleiro V. e Carvalho A. (2012). Site selection for reclaimed water infiltration using GIS tools. IWA Regional Conference on Wastewater Purification and Reuse, 28 a 30 de Março de 2012, Heraklion, Creta, Grécia, ISBN: 978-960-99889-2-6
- v. Albuquerque A., Marecos do Monte H., Silva F., Cavaleiro V. e Carvalho A. (2012). Analysis of reclaimed water application for irrigation using multi-criteria analysis. IWA Regional Conference on Wastewater Purification and Reuse, 28 a 30 de Março de 2012, Heraklion, Creta, Grécia, ISBN: 978-960-99889-2-6
- vi. Cavaleiro V., Casinhas C., Albuquerque A., Carvalho A., Silva F. e Leitão S. (2012). Estado da qualidade da água de origem subterrânea no concelho de Alcochete com utilização de ferramentas SIG. Atas do XV SILUBESA, 18 a 22 de Março de 2012, Belo Horizonte, Brasil
- vii. Silva F., Albuquerque A., Cavaleiro V. e Marecos do Monte H. (2011). Localização de áreas para infiltração de águas residuais tratadas de pequenos aglomerados urbanos. International Conference on Engineering UBI2011, 28 a 30 de Novembro de 2011, Universidade da Beira Interior, Covilhã, Portugal, ISBN: 978-989-654-079-1

3. Comunicações em encontros técnico-científicos (nacionais)

- i. Dias L., Albuquerque A. e Silva, F. (2013). Remoção de metais pesados em solos residuais. 10ª Conferência Nacional do Ambiente, XII Congresso Nacional de Engenharia do Ambiente, 6 a 8 de Novembro de 2013, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, ISBN: 978-989-98673-0-7

Anexos

Anexo I: Resultados dos ensaios de sorção em coluna (Fases experimentais IV e VIII)

I.1. Fase experimental IV: Ensaio de sorção em coluna com alimentação descontínua de metais pesados

Tabela I.1.1: Resultados dos ensaios de sorção para pH e temperatura - Série IV.1 (Solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	6,38	25,20	6,29	20,50	5,77	20,20	5,48	19,60
2	6,28	20,70	6,19	19,60	5,75	19,60	5,44	18,70
3	6,32	19,60	6,13	21,30	5,95	21,30	6,26	19,30
4	6,26	20,40	5,90	17,60	5,62	17,60	6,16	20,10
5	6,38	21,20	6,14	20,40	5,90	20,50	5,95	19,40
6	6,32	21,50	6,54	17,50	6,50	17,60	6,09	18,80
7	6,45	17,80	6,03	23,00	5,80	22,90	5,60	19,30
8	6,30	20,90	5,94	23,30	5,67	23,10	5,58	20,00
9	6,12	20,00	6,62	23,70	5,38	23,20	5,52	21,50
10	6,22	21,50	6,07	22,10	5,69	22,00	5,31	21,30

Tabela I.1.2. Resultados dos ensaios de sorção para cromo - Série IV.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,86	4,51	3,46	2,85
2	4,95	4,71	4,17	3,88
3	5,04	4,25	3,91	3,51
4	4,96	4,23	3,89	3,42
5	4,76	4,32	3,89	3,67
6	4,73	4,13	3,71	3,34
7	4,74	4,41	3,97	3,86
8	4,86	4,56	4,23	3,82
9	5,90	4,33	3,78	3,51
10	4,80	4,55	3,96	3,32

Tabela I.1.3. Resultados dos ensaios de sorção para cobre - Série IV.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,82	2,37	1,87	1,56
2	4,85	2,45	2,09	1,97
3	5,11	3,17	2,65	2,52
4	5,03	2,88	2,12	2,01
5	4,83	2,92	2,75	2,44
6	4,93	3,44	3,11	1,96
7	5,02	2,72	2,41	2,02
8	4,97	3,67	3,32	2,26
9	5,2	3,38	3,12	2,97
10	5,8	3,21	2,78	2,65

Tabela I.1.4. Resultados dos ensaios de sorção para níquel - Série IV.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,82	1,67	1,12	0,56
2	4,77	0,91	0,56	0,34
3	4,89	1,56	1,12	0,88
4	4,88	1,68	1,45	1,02
5	4,9	1,67	1,07	0,68
6	5,05	1,76	1,34	1,02
7	4,94	1,38	0,94	0,52
8	4,86	1,68	1,13	0,93
9	5,70	1,35	1,06	0,73
10	5,40	1,67	1,32	1,07

Tabela I.1.5. Resultados dos ensaios de sorção para chumbo - Série IV.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,87	0,17	0,11	0,09
2	5,04	0,12	0,15	0,01
3	4,86	0,04	0,05	0,01
4	5,14	0,13	0,01	0,02
5	4,91	0,13	0,11	0,04
6	4,91	0,13	0,03	0,01
7	4,98	0,11	0,09	0,12
8	4,84	0,18	0,09	0,10
9	5,20	0,16	0,08	0,03
10	6,00	0,05	0,06	0,02

Tabela I.1.6. Resultados dos ensaios de sorção para zinco - Série IV.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,91	0,21	0,16	0,10
2	4,96	0,45	0,12	0,06
3	4,96	0,81	0,22	0,13
4	4,98	0,56	0,21	0,15
5	5,15	0,56	0,11	0,12
6	5,12	0,78	0,22	0,20
7	4,96	0,37	0,16	0,10
8	5,08	0,45	0,14	0,15
9	5,80	0,36	0,16	0,09
10	5,30	0,61	0,21	0,08

Tabela I.1.7: Resultados dos ensaios de sorção para pH e temperatura - Série IV.2 (Fino do solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	6,38	25,20	5,92	20,60	6,18	20,30	6,48	19,90
2	6,28	20,70	6,38	19,20	5,74	19,30	6,63	17,90
3	6,32	19,60	6,68	21,40	6,00	23,40	6,70	21,50
4	6,26	20,40	6,63	22,40	6,07	23,00	6,77	21,60
5	6,38	21,20	6,53	20,40	6,24	23,10	6,75	21,60
6	6,32	21,50	6,67	17,80	6,73	17,70	6,86	16,50
7	6,45	17,80	6,79	23,30	7,13	23,60	6,45	21,40
8	6,30	20,90	7,14	21,6	7,14	21,3	7,20	20,10
9	6,12	20,00	7,01	23,00	6,44	20,60	6,73	20,20
10	6,22	21,50	6,50	20,80	5,57	21,70	7,44	18,50

Tabela I.1.8: Resultados dos ensaios de sorção para crómio - Série IV.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,86	4,01	3,47	3,16
2	4,95	3,91	3,44	3,02
3	5,04	4,08	3,16	2,72
4	4,96	4,18	3,43	3,05
5	4,76	3,88	3,29	2,83
6	4,73	3,26	2,76	2,26
7	4,74	3,54	3,12	2,67
8	4,86	4,11	3,51	3,05
9	5,9	3,21	2,61	1,98
10	4,8	3,35	3,01	2,68

Tabela I.1.9: Resultados dos ensaios de sorção para cobre - Série IV.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,82	1,38	1,01	0,91
2	4,85	1,91	0,88	0,81
3	5,11	2,33	1,91	1,46
4	5,03	2,02	1,22	0,91
5	4,83	2,15	1,37	1,03
6	4,93	2,88	2,12	0,91
7	5,02	1,71	1,01	0,8
8	4,97	2,46	1,67	1,21
9	5,2	2,73	1,11	0,82
10	5,8	2,79	1,43	0,891

Tabela I.1.10: Resultados dos ensaios de sorção para níquel - Série IV.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,82	1,12	0,67	0,56
2	4,77	0,98	0,71	0,21
3	4,89	1,12	0,54	0,35
4	4,88	0,91	0,52	0,42
5	4,9	1,03	0,81	0,61
6	5,05	0,97	0,47	0,31
7	4,94	1,14	0,52	0,48
8	4,86	1,23	0,81	0,51
9	5,7	1,14	0,86	0,46
10	5,4	0,93	0,44	0,32

Tabela I.1.11: Resultados dos ensaios de sorção para chumbo - Série IV.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,87	0,08	0,1	0,09
2	5,04	0,1	0,06	0,03
3	4,86	0,12	0,04	0,03
4	5,14	0,14	0,05	0,01
5	4,91	0,12	0,05	0,03
6	4,91	0,18	0,04	0,02
7	4,98	0,12	0,11	0,07
8	4,84	0,15	0,1	0,08
9	5,2	0,09	0,1	0,08
10	6,00	0,11	0,05	0,01

Tabela I.1.12: Resultados dos ensaios de sorção para zinco - Série IV.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,91	0,08	0,1	0,11
2	4,96	0,14	0,05	0,01
3	4,96	0,15	0,07	0,01
4	4,98	0,18	0,1	0,12
5	5,15	0,16	0,05	0,05
6	5,12	0,18	0,05	0,01
7	4,96	0,11	0,04	0,01
8	5,08	0,25	0,09	0,05
9	5,8	0,52	0,32	0,06
10	5,3	0,22	0,05	0,06

Tabela I.1.13: Resultados dos ensaios de sorção para pH e temperatura - Série IV.3 (Areia)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	6,38	25,20	6,60	20,40	6,48	20,50	6,39	19,70
2	6,28	20,70	6,49	19,10	6,43	19,70	6,38	18,70
3	6,32	19,60	6,57	21,00	6,69	21,10	6,60	19,40
4	6,26	20,40	6,30	17,20	6,57	17,70	6,56	18,80
5	6,38	21,20	6,49	20,50	6,73	20,50	6,51	19,40
6	6,32	21,50	6,51	17,60	6,74	17,50	6,79	16,70
7	6,45	17,80	6,52	22,00	6,69	22,60	6,43	18,80
8	6,30	20,90	6,62	22,20	6,63	21,90	6,56	19,80
9	6,12	20,00	6,59	22,00	6,75	22,10	6,51	21,60
10	6,22	21,50	6,76	22,00	6,94	22,10	6,61	21,20

Tabela I.1.14: Resultados dos ensaios de sorção para crómio - Série IV.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,86	4,71	4,73	4,57
2	4,95	4,88	4,82	4,76
3	5,04	4,97	5,11	4,88
4	4,96	4,88	4,71	4,62
5	4,76	4,71	4,58	4,51
6	4,73	4,67	4,61	4,58
7	4,74	4,66	4,51	4,52
8	4,86	4,81	4,62	4,57
9	5,9	4,71	4,71	4,62
10	4,8	5,23	5,15	5,22

Tabela I.1.15: Resultados dos ensaios de sorção para cobre - Série IV.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,82	4,33	4,15	4,27
2	4,85	4,23	4,12	4,02
3	5,11	4,88	4,12	3,88
4	5,03	4,11	4,23	3,82
5	4,83	3,89	4,1	3,21
6	4,93	3,67	3,78	4,11
7	5,02	3,87	4,74	4,12
8	4,97	5,31	3,89	4,09
9	5,2	5,34	4,45	3,89
10	5,8	4,13	3,67	3,45

Tabela I.1.16: Resultados dos ensaios de sorção para níquel - Série IV.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,82	4,80	5,19	4,83
2	4,77	5,91	4,12	4,98
3	4,89	4,87	4,87	4,73
4	4,88	4,36	5,45	4,92
5	4,9	4,45	4,97	5,36
6	5,05	5,12	5,23	3,84
7	4,94	5,34	4,62	3,88
8	4,86	4,48	4,54	5,38
9	5,7	4,83	4,35	4,86
10	5,4	4,23	3,98	3,96

Tabela I.1.17: Resultados dos ensaios de sorção para chumbo - Série IV.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,87	4,81	4,21	5,1
2	5,04	4,34	5,32	4,67
3	4,86	5,23	5,08	5,22
4	5,14	4,86	4,26	5,24
5	4,91	4,33	5,08	4,87
6	4,91	5,65	5,36	5,04
7	4,98	5,21	4,12	4,21
8	4,84	5,13	4,14	4,11
9	5,2	5,33	5,19	4,13
10	6	4,15	4,29	4,06

Tabela I.1.18: Resultados dos ensaios de sorção para zinco - Série IV.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,91	4,88	3,55	3,76
2	4,96	4,12	4,65	5,12
3	4,96	4,89	4,87	5,55
4	4,98	5,34	4,88	4,56
5	5,15	3,97	4,24	3,55
6	5,12	4,42	3,87	4,76
7	4,96	3,77	5,78	4,34
8	5,08	5,67	4,62	4,43
9	5,8	5,67	4,53	3,76
10	5,3	5,21	4,87	3,67

I.2. Fase experimental VIII: Ensaio de sorção em coluna com alimentação contínua de metais pesados

Tabela I.2.1: Resultados dos ensaios de sorção para pH e temperatura - Série VIII.1 (Solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	6,78	24,50	5,92	24,30	5,80	24,30	6,56	24,10
2	6,92	22,00	6,32	21,50	5,75	21,60	6,19	21,10
3	6,62	22,30	5,97	22,90	5,51	23,20	5,99	22,80
4	6,98	22,90	5,98	21,80	5,47	22,10	5,76	21,90
5	6,91	22,40	6,22	22,40	5,78	22,50	5,87	22,10
6	6,83	22,20	6,47	21,80	6,00	21,90	6,12	21,60
7	6,97	23,10	6,08	23,20	5,61	23,40	5,77	23,00
8	7,06	22,20	6,86	22,40	5,94	22,30	6,56	22,10
9	6,96	22,40	6,48	22,60	5,70	22,40	5,76	22,20
10	6,90	22,10	6,37	22,10	5,67	21,90	5,70	21,50

Tabela I.2.2: Resultados dos ensaios de sorção para cromo - Série VIII.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,97	2,01	1,81	1,88
2	4,88	3,44	3,12	2,93
3	4,94	4,11	3,21	2,89
4	5,12	3,44	2,12	1,65
5	5,34	1,88	1,55	0,76
6	4,98	3,44	3,28	2,15
7	5,23	2,88	2,34	2,12
8	5,02	3,12	2,88	2,71
9	5,12	3,56	3,32	2,76
10	4,87	3,65	3,13	2,78

Tabela I.2.3: Resultados dos ensaios de sorção para cobre - Série VIII.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,66	1,18	0,97	1,13
2	4,56	0,88	1,13	0,56
3	5,12	2,32	1,02	0,76
4	4,78	2,22	1,02	0,77
5	5,43	2,12	0,97	0,32
6	5,23	2,88	1,45	1,11
7	5,44	3,12	2,56	2,33
8	5,13	3,44	2,65	2,12
9	5,23	1,91	1,72	1,22
10	5,13	2,67	2,12	1,98

Tabela I.2.4: Resultados dos ensaios de sorção para níquel - Série VIII.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	5,34	0,59	0,87	0,28
2	5,24	1,12	0,65	0,44
3	5,05	0,95	0,33	0,21
4	5,36	0,78	0,11	0,24
5	5,23	0,87	0,12	0,34
6	4,78	0,76	0,43	0,22
7	5,15	1,12	0,51	0,21
8	5,18	1,23	0,89	0,77
9	4,91	1,22	0,78	0,43
10	5,16	2,34	1,21	0,76

Tabela I.2.5: Resultados dos ensaios de sorção para chumbo - Série VIII.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,89	0,67	0,22	0,11
2	4,93	0,23	0,05	0,11
3	4,91	0,12	0,01	0,006
4	5,32	0,08	0,005	0,001
5	5,08	0,22	0,01	0,04
6	5,43	0,56	0,21	0,06
7	4,98	0,24	0,04	0,01
8	5,23	0,22	0,01	0,01
9	4,95	0,77	0,12	0,23
10	5,12	0,42	0,21	0,16

Tabela I.2.6: Resultados dos ensaios de sorção para zinco - Série VIII.1 (Solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	5,21	0,22	0,48	0,56
2	5,14	0,16	0,01	0,008
3	5,32	0,24	0,05	0,01
4	5,44	0,11	0,009	0,001
5	5,12	0,06	0,006	0,001
6	5,13	0,23	0,04	0,01
7	5,11	0,09	0,002	0,001
8	4,9	0,11	0,01	0,005
9	5,18	0,18	0,05	0,01
10	5,42	0,23	0,01	0,02

Tabela I.2.7: Resultados dos ensaios de sorção para pH e temperatura - Série VIII.2 (Fino do solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	6,78	24,50	6,32	24,20	5,15	24,40	6,43	24,00
2	6,92	22,00	6,00	21,80	4,71	22,00	6,48	21,60
3	6,62	22,30	5,83	23,50	4,57	23,70	6,00	23,00
4	6,98	22,90	5,98	22,90	4,56	22,50	6,25	22,80
5	6,91	22,40	5,68	22,50	4,52	21,80	6,24	22,30
6	6,83	22,20	5,05	22,10	4,61	22,00	5,85	21,70
7	6,97	23,10	5,04	23,00	4,65	22,90	6,26	22,80
8	7,06	22,20	5,51	22,50	4,87	22,40	6,35	22,10
9	6,96	22,40	4,72	22,60	4,68	22,50	5,81	22,20
10	6,90	22,10	5,81	22,60	4,99	22,60	6,01	22,70

Tabela I.2.8: Resultados dos ensaios de sorção para crómio - Série VIII.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,97	0,88	0,66	0,43
2	4,88	2,11	1,87	1,54
3	4,94	2,87	2,12	1,95
4	5,12	3,12	2,67	2,32
5	5,34	1,12	1,21	0,71
6	4,98	3,12	2,24	1,88
7	5,23	3,12	2,88	2,56
8	5,02	3,44	3,12	2,78
9	5,12	3,18	2,68	2,34
10	4,87	3,33	2,76	2,35

Tabela I.2.9: Resultados dos ensaios de sorção para cobre - Série VIII.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,66	1,34	0,81	0,65
2	4,56	0,32	0,16	0,11
3	5,12	1,56	1,14	0,91
4	4,78	0,68	0,71	0,23
5	5,43	0,87	0,23	0,15
6	5,23	1,25	0,65	0,23
7	5,44	2,45	1,12	0,87
8	5,13	2,76	2,33	1,83
9	5,23	2,13	1,34	1,37
10	5,13	2,89	2,32	1,77

Tabela I.2.10: Resultados dos ensaios de sorção para níquel - Série VIII.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	5,34	0,26	0,44	0,05
2	5,24	0,67	0,88	0,31
3	5,05	0,34	0,11	0,25
4	5,36	0,12	0,05	0,14
5	5,23	0,25	0,03	0,01
6	4,78	0,45	0,38	0,31
7	5,15	0,91	0,32	0,16
8	5,18	0,87	0,56	0,45
9	4,91	1,07	0,56	0,32
10	5,16	2,12	1,11	0,33

Tabela I.2.11: Resultados dos ensaios de sorção para chumbo - Série VIII.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,89	0,02	0,01	0,005
2	4,93	0,01	0,005	0,001
3	4,91	0,008	0,001	0,001
4	5,32	0,005	0,001	0,001
5	5,08	0,07	0,01	0,006
6	5,43	0,16	0,08	0,05
7	4,98	0,04	0,005	0,001
8	5,23	0,05	0,08	0,005
9	4,95	0,11	0,05	0,01
10	5,12	0,21	0,08	0,01

Tabela I.2.12: Resultados dos ensaios de sorção para zinco - Série VIII.2 (Fino do solo)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	5,21	0,01	0,01	0,008
2	5,14	0,01	0,008	0,005
3	5,32	0,01	0,005	0,001
4	5,44	0,005	0,001	0,001
5	5,12	0,005	0,001	0,001
6	5,13	0,001	0,001	0,001
7	5,11	0,002	0,001	0,001
8	4,9	0,001	0,001	0,001
9	5,18	0,000	0,000	0,000
10	5,42	0,001	0,001	0,001

Tabela I.2.13: Resultados dos ensaios de sorção para pH e temperatura - Série VIII.3 (Areia)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	6,78	24,50	6,53	23,40	6,70	23,30	6,89	23,90
2	6,92	22,00	6,97	21,80	7,05	21,80	7,23	21,10
3	6,62	22,30	6,48	22,80	6,63	22,80	6,89	22,50
4	6,98	22,90	6,64	22,70	6,94	22,10	6,95	22,00
5	6,91	22,40	6,64	22,20	6,83	22,50	7,13	22,30
6	6,83	22,20	6,91	21,70	7,19	21,60	7,15	21,00
7	6,97	23,10	6,66	23,20	6,82	23,10	7,07	22,90
8	7,06	22,20	7,09	22,50	7,01	22,50	7,26	22,10
9	6,96	22,40	6,72	22,50	6,68	22,50	6,87	22,30
10	6,90	22,10	6,63	21,90	6,78	21,80	6,99	21,50

Tabela I.2.14: Resultados dos ensaios de sorção para crómio - Série VIII.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,97	4,18	4,47	4,13
2	4,88	4,97	5,12	4,67
3	4,94	5,23	5,55	5,16
4	5,12	5,65	5,23	5,1
5	5,34	5,66	5,10	5,08
6	4,98	5,12	5,06	5,13
7	5,23	5,21	5,12	5,09
8	5,02	5,01	5,43	5,2
9	5,12	5,43	5,23	5,6
10	4,87	5,24	5,13	4,91

Tabela I.2.15: Resultados dos ensaios de sorção para cobre - Série VIII.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,66	4,44	3,87	4,12
2	4,65	4,24	3,67	3,21
3	5,12	5,44	5,11	4,94
4	4,78	4,34	4,25	4,11
5	5,43	5,21	5,05	4,91
6	5,23	5,1	4,91	4,81
7	5,44	5,34	5,66	5,12
8	5,13	5,43	5,12	5,26
9	5,23	5,04	5,21	5,14
10	5,13	5,44	5,12	5,09

Tabela I.2.16: Resultados dos ensaios de sorção para níquel - Série VIII.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	5,34	5,21	4,33	4,23
2	5,24	5,16	5,12	4,89
3	5,05	4,56	5,21	5,02
4	5,36	5,44	5,65	5,32
5	5,23	5,00	5,21	5,11
6	4,78	5,22	5,11	4,85
7	5,15	5,22	5,2	4,74
8	5,18	5,12	5,06	4,89
9	4,91	5,1	4,98	4,91
10	5,16	5,26	5,34	5,43

Tabela I.2.17: Resultados dos ensaios de sorção para chumbo - Série VIII.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,89	4,23	4,12	3,78
2	4,93	4,23	4,12	4,00
3	4,91	4,56	3,88	3,56
4	5,32	5,23	5,21	5,14
5	5,08	5,16	4,93	5,13
6	5,43	5,32	5,11	5,02
7	4,98	5,23	5,06	5,16
8	5,23	5,32	5,12	5,05
9	4,95	5,12	5,32	5,08
10	5,12	5,23	5,34	5,02

Tabela I.2.18: Resultados dos ensaios de sorção para zinco - Série VIII.3 (Areia)

Ciclos	C _i (mg/L)	C _f (mg/L)		
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	5,21	4,56	4,21	4,12
2	5,14	3,55	3,88	3,10
3	5,32	5,55	5,43	5,32
4	5,44	5,21	5,34	5,04
5	5,12	4,87	4,56	4,32
6	5,13	5,21	5,43	5,11
7	5,11	4,89	4,77	4,68
8	4,90	5,12	4,92	4,87
9	5,18	4,89	5,12	5,07
10	5,42	5,34	5,12	5,09

Anexo II: Resultados dos ensaios de dessorção em *batch* (Fase experimental XI)

II.1. Material de enchimento resultante dos ensaios em *batch*

Tabela II.1.1: Resultados dos ensaios de dessorção para pH 2,0 e pH 6,0, temperatura e concentração de metal dessorvido, Série XI.1 (Fino do solo)

Metais e Fosfato	C _i (teórica) (mg/L)	Início do ensaio				Final do ensaio					
		pH 2,0		pH 6,0		pH 2,0			pH 6,0		
		pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)
Cr	1	1,94	22,1	6,08	22,3	2,01	21,5	0,010	6,22	23,2	0,050
	5	2,00	21,0	6,01	22,1	2,03	22,1	0,150	6,62	22,8	0,120
	10	1,96	20,8	6,11	22,1	2,00	21,8	0,810	6,35	22,7	0,150
Cu	1	2,03	22,9	6,06	22,4	2,10	22,1	0,080	6,24	23,6	0,060
	5	2,04	22,8	6,02	22,6	2,07	22,4	0,350	6,19	23,5	0,130
	10	2,00	22,7	6,06	22,6	1,94	21,8	0,880	6,25	23,5	0,670
Ni	1	2,00	21,3	6,23	22,3	2,07	21,7	0,040	6,18	22,5	0,010
	5	2,07	21,5	6,12	22,2	2,13	21,8	0,540	6,15	22,4	0,080
	10	1,95	21,1	5,98	22,3	2,02	21,8	1,130	6,16	22,4	0,430
Pb	1	2,01	23,1	6,02	22,7	1,89	21,7	0,010	6,34	23,4	0,001
	5	1,98	23,0	6,02	22,7	2,01	22,0	0,180	6,04	23,6	0,030
	10	2,04	21,1	6,00	22,4	2,04	21,1	0,320	6,23	22,8	0,120
Zn	1	1,98	22,5	6,01	22,5	2,02	22,1	0,040	6,11	23,5	0,030
	5	1,99	22,3	6,18	22,7	2,03	22,2	0,230	6,40	23,5	0,110
	10	1,98	23,0	6,19	22,7	2,02	22,1	0,780	6,21	23,4	0,340
P-PO ₄	2	2,05	22,4	6,00	22,6	2,04	21,8	0,021	5,62	22,0	0,053
	10	2,00	22,4	6,08	22,6	1,99	21,8	0,183	5,93	22,2	0,110
	20	2,26	22,5	6,00	22,1	2,27	22,0	0,141	5,99	22,2	0,190

¹⁾ Fino do solo resultante dos ensaios da cinética de reação/isotérmicas de sorção com metais e fosfato (massa inicial de 0,5 g)

Tabela II.1.2: Resultados dos ensaios de dessorção para pH 2,0 e pH 6,0, temperatura e concentração de metal dessorvido, Série XI.2 (Fino do solo)

Metais	C _i (teórica) (mg/L)	Início do ensaio				Final do ensaio					
		pH 2,0		pH 6,0		pH 2,0			pH 6,0		
		pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)
Cr	1	2,10	22,6	6,05	23,6	2,14	22,9	0,010	5,60	21,6	0,062
	5	2,10	22,8	6,03	23,7	2,11	23,2	0,043	6,92	21,6	0,025
	10	2,15	22,9	6,04	23,7	2,17	23,0	0,062	6,41	21,6	0,062
Cu	1	2,12	22,7	5,99	23,7	2,16	23,0	0,270	6,11	21,5	0,039
	5	2,14	22,6	5,93	23,6	2,22	23,2	1,120	6,04	21,7	0,116
	10	2,13	22,5	5,99	23,4	2,18	23,2	3,870	6,05	21,7	0,238
Ni	1	2,17	23,0	6,08	22,5	2,12	23,0	0,370	6,36	21,9	0,100
	5	2,18	23,0	6,07	22,9	2,12	23,2	1,480	6,47	21,9	1,200
	10	2,18	22,8	6,08	22,8	2,12	23,1	1,909	6,27	21,8	0,910
Pb	1	2,10	23,0	6,10	22,9	2,02	22,8	0,064	7,24	21,8	0,001
	5	2,20	23,0	6,07	23,0	2,15	22,5	0,184	6,86	21,6	0,011
	10	2,20	22,8	5,95	22,9	2,15	23,3	0,236	6,84	21,9	0,051
Zn	1	2,14	22,7	6,00	23,4	2,19	23,2	0,370	5,95	21,3	0,050
	5	2,15	22,9	6,03	23,5	2,13	23,4	1,970	6,02	21,2	0,160
	10	2,12	23,0	6,00	22,6	2,08	22,2	3,570	6,30	21,8	0,270

¹⁾ Fino do solo resultante dos ensaios com isotérmicas de sorção com metais (massa inicial de 1,0 g)

Tabela II.1.3: Resultados dos ensaios de dessorção para pH 2,0 e pH 6,0, temperatura e concentração de metal dessorvido, Série XI.3 (Fino do solo)

Metais	C _i (teórica) (mg/L)	Início do ensaio				Final do ensaio					
		pH 2,0		pH 6,0		pH 2,0			pH 6,0		
		pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)
Cr	1	2,02	21,1	6,06	21,1	2,07	24,3	0,001	6,76	21,6	0,001
	5	1,94	21,0	6,04	21,2	2,00	24,6	0,001	6,11	21,5	0,050
	10	2,04	21,0	6,15	21,3	2,05	24,5	0,130	5,98	21,7	0,330
Cu	1	2,00	20,9	5,97	21,3	2,00	24,3	0,010	6,10	21,8	0,003
	5	1,91	21,0	6,06	21,3	1,98	24,3	0,210	6,08	21,8	0,120
	10	2,00	20,5	6,05	21,5	2,00	24,2	0,430	6,36	21,8	0,100
Ni	1	2,01	21,6	6,01	23,4	2,00	23,3	0,210	6,66	21,4	0,020
	5	2,00	21,1	6,05	23,2	2,01	23,4	0,860	6,64	21,5	0,170
	10	1,98	21,3	5,98	23,3	2,00	23,3	1,120	6,40	21,5	0,350
Pb	1	1,98	21,5	6,02	23,3	2,00	23,5	0,060	6,14	21,5	0,001
	5	2,00	21,7	6,01	23,4	2,05	23,3	0,220	6,08	21,5	0,130
	10	2,00	21,5	5,99	23,3	2,03	23,4	0,770	6,10	21,5	0,080
Zn	1	2,00	20,7	6,11	21,5	2,00	23,3	0,010	6,03	21,7	0,008
	5	2,04	21,1	6,08	21,6	2,06	24,3	0,050	6,66	21,5	0,040
	10	2,00	21,4	6,01	23,3	2,01	23,4	0,090	6,29	21,5	0,040

¹⁾ Fino do solo resultante dos ensaios das isotérmicas de sorção com metais (massa inicial de 0,1 g)

II.2. Material de enchimento resultante dos ensaios em coluna

Tabela II.2.1: Resultados dos ensaios de dessorção para pH 2,0, temperatura e concentração de metal dessorvido, Série XI.4 (Fino do solo)

Troço da coluna	Início do ensaio pH 2,0		Final do ensaio pH 2,0							
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)					
					Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P-PO ₄
TE - P1	2,09	21,6	1,99	24,4	0,01	0,29	0,15	0,01	0,31	0,24
P1 - P2	1,92	21,6	1,92	24,3	0,01	0,03	0,03	0,001	0,07	0,24
P2 - Areia	2,12	21,6	1,96	24,2	0,01	0,31	0,33	0,45	0,32	0,25

¹⁾ Fino do solo resultante dos ensaios em descontinuo

Tabela II.2.2: Resultados dos ensaios de dessorção para pH 6,0, temperatura e concentração de metal dessorvido, Série XI.4 (Fino do solo)

Troço da coluna	Início do ensaio pH 6,0		Final do ensaio pH 6,0							
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)					
					Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P-PO ₄
TE - P1	6,07	21,7	6,43	23,5	0,01	0,32	0,52	0,02	0,01	0,22
P1 - P2	6,02	21,7	6,38	24,1	0,01	0,03	0,03	0,01	0,03	0,13
P2 - Areia	6,03	21,6	6,04	24,0	0,01	0,31	0,21	0,01	0,07	0,10

¹⁾ Fino do solo resultante dos ensaios em descontinuo

Tabela II.2.3: Resultados dos ensaios de dessorção para pH 2,0, temperatura e concentração de metal dessorvido, Série XI.5 (Fino do solo)

Troço da coluna	Início do ensaio pH 2,0		Final do ensaio pH 2,0							
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)					
					Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P-PO ₄
TE - P1	2,11	22,4	2,19	22,9	0,01	0,21	0,19	0,01	0,31	0,37
P1 - P2	2,16	22,4	2,21	22,9	0,01	0,33	0,38	0,01	0,21	0,11
P2 - Areia	2,09	22,5	2,16	23,0	0,01	0,43	0,46	0,01	0,19	0,14

¹⁾ Fino do solo resultante dos ensaios em contínuo

Tabela II.2.4: Resultados dos ensaios de dessorção para pH 6,0, temperatura e concentração de metal dessorvido, Série XI.5 (Fino do solo)

Troço da coluna	Início do ensaio pH 6,0		Final do ensaio pH 6,0							
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	C _f (mg/L)					
					Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	P-PO ₄
TE - P1	5,95	22,4	6,86	23,0	0,01	0,34	0,36	0,01	0,29	0,42
P1 - P2	6,03	22,3	6,96	22,9	0,01	0,35	0,48	0,01	0,37	0,42
P2 - Areia	6,09	22,1	6,80	22,9	0,01	0,45	0,54	0,01	0,18	0,24

¹⁾ Fino do solo resultante dos ensaios em contínuo

Anexo III: Expressões matemáticas, reta de calibração e resultados dos ensaios de Traçagem (Fases experimentais III e VII)

III.1. Expressões para o cálculo de momentos de distribuição nas curvas DTR

As expressões de cálculo para os momentos de distribuição na curvas DTR, tempo médio de residência e variância, a partir das curvas $C(t)$ ou $E(t)$, são apresentadas na Tabela III.1.1.

Tabela III.1.1: Expressões para o cálculo dos momentos das curvas DTR (adaptado de Santamaria *et al.*, 1999 e Albuquerque, 2003)

Expressão de cálculo	Aproximação
$T_m = \frac{\int_0^{\infty} tC(t)dt}{\int_0^{\infty} C(t)dt} = \int_0^{\infty} tE(t)dt$	$t_m = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} t_i C \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{n_A} C \Delta t_i} = \sum_{i=1}^{n_A} t_i E(t_i) \Delta t_i \quad (\text{III.1})$
$\sigma^2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - \mu_m)^2 C(t)dt}{\int_0^{\infty} C(t)dt} = \int_0^{\infty} (t - T_m)^2 E(t)dt$	$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} (t_i - t_m)^2 C \Delta t_i}{\sum_{i=1}^{n_A} C \Delta t_i} = \sum_{i=1}^{n_A} t_i^2 E(t_i) \Delta t_i - t_m^2 \quad (\text{III.2})$

Nota: T_m é o tempo médio de residência, σ^2 a variância, t_m e s^2 são o tempo médio de residência e a variância de uma amostra discreta, respetivamente, $C(t)$ a concentração de traçador no tempo, C a concentração de traçador no instante t , $E(t)$ a função DTR, t o intervalo de tempo, t_i o tempo no instante i , Δt_i o intervalo de tempo entre amostragens e n_A o número de amostras.

III.2. Reta de calibração que relaciona a absorvância com a concentração de Blue Dextran

Na Tabela III.2.1 apresentam-se as correspondências entre a absorvância a 610 nm e as concentrações de Blue Dextran entre 0 mg/L e 300 mg/L, bem como as características da reta de calibração. A reta de calibração foi utilizada para estimar as concentrações de Blue Dextran nos ensaios de traçagem realizados.

Tabela III.2.1: Reta de calibração para absorvâncias e Blue Dextran

Blue Dextran (mg/L)	Absorvância (nm)
0	0,000
25	0,018
50	0,034
75	0,050
100	0,067
125	0,083
150	0,099
175	0,115
200	0,131
250	0,163
300	0,193
a:	0,0006
b:	0,0018
R ² :	0,9998

Nota: Absorvância = a x (concentração de Blue Dextran) + b

III.3. Resultados dos ensaios de traçagem para o solo

Tabela III.3.1: Variação de BD no tempo para a fase III (Ensaio III.1.1 a III.1.3)

TE-P1 (III.1.1)		TE-P2 (III.1.2)		TE-BE (III.1.3)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0,0	0,00	0	0,00	0	0,00
0,2	83,67	2	8,67	1	0,33
0,3	438,67	4	53,67	2	0,00
0,8	685,33	17	42,00	3	0,00
1,3	795,33	20	30,33	4	2,00
1,8	700,33	23	25,33	6	13,67
2,3	697,00	26	17,00	9	13,67
2,8	663,67	28	15,33	21	10,33
3,3	100,33	40	7,00	22	10,33
3,8	53,67	43	5,33	24	10,33
4,3	22,00	48	3,67	26	7,00
4,8	22,00	52	2,00	28	3,67
5,3	2,00	65	0,00	30	8,67
5,8	12,00	71	0,00	32	5,33
6,3	25,33			45	0,00
6,8	0,00			46	0,00
7,3	23,67			47	0,00
7,8	18,67			48	0,00
8,3	13,67			50	0,00
11,8	40,33			52	0,00
24,3	0,00			54	0,00
				56	0,00
				72	0,33
				74	0,00
				76	0,00
				78	0,00
				80	0,33
				82	0,00
				96	0,00
				98	0,00
				100	0,00
				101	2,00
				125	2,00
				127	0,00
				129	0,33
				145	0,00
				147	0,00

Tabela III.3.2: Variação de BD no tempo para a fase III (Ensaio III.1.4 a III.1.6)

TE-P1 (III.1.4)		TE-P2 (III.1.5)		TE-BE (III.1.6)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0,0	0,00	0,0	0,00	0	0,00
0,2	0,33	0,2	0,33	1	0,00
0,5	350,33	0,8	10,33	2	2,00
1,0	368,67	1,7	20,33	4	7,00
1,5	270,33	2,8	25,33	5	10,33
2,0	193,67	15,8	35,33	7	22,00
2,5	148,67	16,8	27,00	9	8,67
3,5	112,00	17,8	45,33	11	10,33
4,5	85,33	18,8	25,33	13	12,00
5,5	63,67	19,8	27,00	25	17,00
6,5	45,33	20,8	45,33	26	22,00
7,5	37,00	21,8	25,33	27	25,33
8,5	30,33	22,8	2,00	29	28,67
20,0	0,00	23,8	0,00	31	27,00
21,0	0,00	27,8	0,00	33	18,67
22,0	0,00	34,8	0,00	37	3,67
23,0	0,00	35,8	2,00	50	0,33
24,3	0,00	36,8	5,33	54	3,67
25,3	0,00	37,8	0,33	57	2,00
		38,8	0,00	61	0,00

Tabela III.3.3: Variação de BD no tempo para a fase VII (Ensaio VII.1.1 a VII.1.3)

TE-P1 (VII.1.1)		TE-P2 (VII.1.2)		TE-BE (VII.1.3)			
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0	0,00	0	0,00	0	0,00	99	0,33
1	280,33	1	37,00	1	0,00	100	0,33
2	217,00	2	147,00	2	0,00	101	0,00
3	177,00	3	140,33	3	15,33	102	0,33
4	157,00	4	145,33	4	18,67	103	0,33
5	143,67	5	115,33	5	20,33	104	10,33
6	127,00	6	103,67	6	32,00	105	0,00
7	107,00	7	92,00	7	35,33	106	0,00
8	97,00	8	107,00	8	28,67	107	0,33
9	73,67	9	113,67	9	32,00	108	0,33
10	60,33	10	130,33	10	27,00	109	0,33
11	55,33	11	130,33	22	20,33	120	0,00
23	15,33	12	117,00	25	13,67	121	0,00
24	8,67	13	118,67	26	13,67	122	0,00
25	5,33	22	32,00	27	2,00	123	0,00
26	3,67	25	37,00	28	0,33	124	0,00
27	2,00	26	33,67	29	2,00	125	0,00
28	0,33	27	30,33	30	0,33	126	0,00
29	0,33	28	28,67	31	5,33	127	0,00
30	0,00	29	32,00	32	0,00	128	0,00
31	0,00	30	30,33	33	0,00	129	0,00
32	0,00	31	33,67	34	0,00	130	0,00
33	0,00	32	22,00	35	0,00	131	0,00
34	0,00	33	22,00	36	5,33	132	0,00
35	0,00	34	22,00	37	5,33	133	0,00
		35	22,00	48	0,00		
		36	20,33	49	0,00		
		37	20,33	50	3,67		
		46	3,67	51	0,00		
		48	5,33	52	0,00		
		49	7,00	53	0,00		
		50	5,33	54	0,00		
		51	3,67	55	0,00		
		52	3,67	56	0,00		
		53	3,67	57	0,00		
		54	3,67	58	0,00		
		55	2,00	59	0,00		
		56	0,33	60	0,00		
		57	0,33	61	0,00		
		58	3,67	72	0,00		
		59	0,33	73	0,00		
		60	0,00	74	0,00		
		69	0,00	75	0,00		
		71	0,00	76	0,00		
				77	0,00		
				78	0,00		
				79	0,00		
				80	0,00		
				81	0,00		
				82	0,00		
				83	0,00		
				84	0,00		
				85	0,00		
				96	0,00		
				97	0,00		
				98	0,00		

Tabela III.3.4: Variação de BD no tempo para a fase VII (Ensaio VII.1.4 a VII.1.6)

TE-P1 (VII.1.4)		TE-P2 (VII.1.5)		TE-BE (VII.1.6)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0	0,00	0	0,00	0	0,00
1	18,83	1	5,33	1	0,00
2	157,00	2	57,00	2	0,00
3	112,00	3	60,33	3	3,67
4	90,33	4	72,00	4	28,67
5	67,00	5	93,67	5	27,00
6	63,67	6	77,00	6	30,33
7	53,67	7	43,67	7	30,33
8	42,00	8	37,00	8	30,33
9	35,33	9	33,67	9	28,67
10	28,67	10	30,33	10	28,67
11	25,33	11	23,67	11	27,00
12	23,67	12	28,67	12	27,00
13	22,00	13	22,00	22	17,00
24	2,00	24	2,00	24	15,33
25	0,00	25	0,00	25	13,67
26	0,00	26	0,00	26	12,00
27	0,33	27	0,00	27	12,00
28	0,33	28	0,00	28	10,33
29	2,00	29	0,00	29	10,33
30	0,33	30	0,00	30	10,33
31	0,00	31	0,00	31	7,00
32	0,00	32	0,00	32	5,33
33	0,00	33	0,00	33	7,00
				34	5,33
				35	5,33
				36	3,67
				46	0,33
				47	0,33
				48	0,00
				49	0,33
				50	0,00
				51	0,00
				52	0,00
				53	0,00
				54	0,00
				55	0,00
				56	0,00
				57	0,00
				58	0,00
				59	0,00
				71	0,00
				72	0,00
				73	0,00

III.4. Resultados dos ensaios de traçagem para o fino do solo

Tabela III.4.1: Variação de BD no tempo para a fase III (Ensaio III.2.1 a III.2.3)

TE-P1 (III.2.1)		TE-P2 (III.2.2)		TE-BE (III.2.3)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0	0,00	0	0,00	0	0,00
3	2,00	2	0,00	1	0,00
6	2,00	4	0,00	2	0,00
9	7,00	17	0,00	3	5,33
23	3,67	20	0,00	4	3,67
26	3,67	23	62,00	6	7,00
30	3,67	26	28,67	9	2,00
33	2,00	28	8,67	21	38,67
47	0,00	40	28,67	22	5,33
		43	7,00	24	2,00
		48	23,67	26	3,67
		52	17,00	28	2,00
		65	7,00	30	0,33
		71	0,00	32	8,67
				45	0,33
				46	0,00
				47	0,00
				48	0,33
				50	0,33
				52	0,33
				54	0,33
				56	7,00
				72	7,00
				74	7,00
				76	7,00
				78	7,00
				80	5,33
				82	5,33
				96	5,33
				98	7,00
				100	7,00
				101	2,00
				125	5,33
				127	3,67
				129	3,67
				145	3,67
				147	0,00

Tabela III.4.2: Variação de BD no tempo para a fase III (Ensaio III.2.4 a III.2.6)

TE-P1 (III.2.4)		TE-P2 (III.2.5)		TE-BE (III.2.6)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0,0	0,00	0,0	0,00	0	0,00
0,2	42,00	0,2	0,33	1	0,00
0,5	37,00	0,8	0,33	2	0,00
1,0	77,00	1,7	0,00	4	0,00
1,5	283,67	2,8	0,00	5	0,00
2,0	110,33	15,8	30,33	7	0,00
2,5	138,67	16,8	0,00	9	0,00
3,5	100,33	17,8	0,00	11	0,00
4,5	87,00	18,8	40,33	13	0,00
5,5	62,00	19,8	30,33	25	0,00
6,5	67,00	20,8	0,00	26	0,00
7,5	165,33	21,8	130,33	27	0,33
8,5	143,67	22,8	97,00	29	0,33
20,0	105,33	23,8	97,00	31	0,33
21,0	0,00	27,8	0,00	33	2,00
22,0	0,00			37	2,00
23,0	0,00			50	2,00
24,3	0,00			54	0,00
25,3	0,00			57	0,00
				61	0,00

Tabela III.4.3: Variação de BD no tempo para a fase VII (Ensaio VII.2.2 e VII.2.3) e (Ensaio VII.2.6)

TE-P2 (VII.2.2)		TE-BE (VII.2.3)		TE-BE (VII.2.6)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0	0,00	0	0,00	0	0,00
1	0,00	1	0,00	2	0,00
3	0,00	2	0,00	7	0,00
5	0,00	3	0,00	10	7,00
19	40,33	4	0,00	24	8,67
21	47,00	5	0,00	26	10,33
23	128,67	6	0,00	30	13,67
25	85,33	7	0,00	34	20,33
27	72,00	8	0,00	47	8,67
29	47,00	24	0,00	50	5,33
48	33,67	25	0,00	54	3,67
50	33,67	26	0,00	59	0,00
52	23,67	29	0,00	73	0,00
66	0,33	32	0,00	74	0,00
68	0,00	33	0,00	78	0,00
		48	17,00		
		50	17,00		
		52	20,33		
		53	23,67		
		72	48,67		
		75	35,33		
		78	23,67		
		80	18,67		
		83	13,67		
		96	0,33		
		99	0,00		
		102	0,00		

III.5. Resultados dos ensaios de traçagem para a areia

Tabela III.5.1: Variação de BD no tempo para a fase III (Ensaio III.3.1 a III.3.3)

TE-P1 (III.3.1)		TE-P2 (III.3.2)		TE-BE (III.3.3)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0,0	0,00	0	0,00	0	0,00
0,2	92,00	2	0,00	1	0,00
0,3	162,00	4	0,00	3	0,00
0,8	158,67	17	112,00	5	0,00
1,3	152,00	20	133,67	7	0,00
1,8	117,00	23	130,33	9	0,00
2,3	92,00	26	110,33	11	0,00
2,8	70,33	28	98,67	23	0,00
3,3	58,67	40	52,00	24	0,00
3,8	52,00	43	40,33	26	0,00
4,3	47,00	48	32,00	28	0,00
4,8	38,67	52	28,67	30	0,00
5,3	35,33	65	5,33	32	2,00
5,8	32,00	71	0,00	34	5,33
6,3	23,67			47	25,33
6,8	28,67			48	30,33
7,3	20,33			49	32,00
7,8	18,67			51	37,00
8,3	15,33			53	37,00
11,8	15,33			55	40,33
24,3	0,00			57	43,67
				71	32,00
				73	27,00
				75	27,00
				77	25,33
				79	22,00
				81	7,00
				85	0,00

Tabela III.5.2: Variação de BD no tempo para a fase III (Ensaio III.3.4 a III.3.6)

TE-P1 (III.3.4)		TE-P2 (III.3.5)		TE-BE (III.3.6)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0,0	0,00	0,0	0,00	0	0,00
0,2	460,33	0,2	37,00	1	0,33
0,5	363,67	0,8	47,00	2	5,33
1,0	245,33	1,7	33,67	4	2,00
1,5	153,67	2,8	33,67	5	5,33
2,0	107,00	15,8	37,00	7	0,33
2,5	80,33	16,8	22,00	9	0,00
3,5	58,67	17,8	10,33	11	0,33
4,5	22,00	18,8	5,33	13	0,00
5,5	15,33	19,8	0,33	25	0,33
6,5	12,00	20,8	0,00	26	22,00
7,5	5,33	21,8	0,00	27	27,00
8,5	3,67	22,8	0,00	29	25,33
20,0	3,67	23,8	0,00	31	28,67
21,0	0,00	27,8	0,00	33	35,33
22,0	0,00	34,8	0,00	37	18,67
23,0	0,00	35,8	0,00	50	2,00
24,3	0,00	36,8	0,00	54	0,00
25,3	0,00	37,8	0,00	57	0,33
		38,8	0,00	61	0,00

Tabela III.5.3: Variação de BD no tempo para a fase VII (Ensaio VII.3.1 a VII.3.3)

TE-P1 (VII.3.1)		TE-P2 (VII.3.2)		TE-BE (VII.3.3)			
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0	0,00	0	0,00	0	0,00	99	0,00
1	272,00	1	0,00	1	0,00	100	0,00
2	278,67	2	0,00	2	0,00	101	0,00
3	92,00	3	0,00	3	0,00	102	0,00
4	65,33	4	0,00	4	0,00	103	0,00
5	62,00	5	2,00	5	0,00	104	0,00
6	60,33	6	32,00	6	0,00	105	0,00
7	65,33	7	72,00	7	0,00	106	0,00
8	60,33	8	95,33	8	5,33	107	0,00
9	53,67	9	85,33	9	10,33	108	0,00
10	52,00	10	72,00	10	13,67	109	0,00
11	50,33	11	70,33	22	30,33	120	0,00
23	38,67	12	73,67	25	48,67	121	0,00
24	33,67	13	77,00	26	48,67	122	0,00
25	22,00	22	82,00	27	50,33	123	0,00
26	17,00	25	80,33	28	55,33	124	0,00
27	12,00	26	75,33	29	52,00	125	0,00
28	3,67	27	75,33	30	55,33	126	0,00
29	2,00	28	57,00	31	55,33	127	0,00
30	0,33	29	52,00	32	57,00	128	0,00
31	0,33	30	43,67	33	57,00	129	0,00
32	0,00	31	35,33	34	63,67	130	0,00
33	0,00	32	28,67	35	62,00	131	0,00
34	0,00	33	27,00	36	57,00	132	0,00
35	0,00	34	27,00	37	57,00	133	0,00
		35	27,00	48	43,67		
		36	23,67	49	35,33		
		37	23,67	50	28,67		
		46	20,33	51	23,67		
		48	17,00	52	13,67		
		49	17,00	53	17,00		
		50	12,00	54	10,33		
		51	3,67	55	13,67		
		52	3,67	56	5,33		
		53	5,33	57	7,00		
		54	5,33	58	3,67		
		55	3,67	59	0,33		
		56	7,00	60	2,00		
		57	2,00	61	0,00		
		58	8,67	72	0,00		
		59	3,67	73	0,00		
		60	2,00	74	0,00		
		69	0,00	75	0,00		
		71	0,00	76	0,00		
				77	0,00		
				78	0,00		
				79	0,00		
				80	0,00		
				81	0,00		
				82	0,00		
				83	0,00		
				84	0,00		
				85	0,00		
				96	0,00		
				97	0,00		
				98	0,00		

Tabela III.5.4: Variação de BD no tempo para a fase VII (Ensaio VII.3.4 a VII.3.6)

TE-P1 (VII.3.4)		TE-P2 (VII.3.5)		TE-BE (VII.3.6)	
Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)	Tempo (h)	BD (mg/L)
0	0,00	0	0,00	0	0,00
1	147,00	1	0,00	1	0,00
2	213,67	2	0,00	2	0,00
3	160,33	3	0,00	3	0,00
4	92,00	4	0,00	4	0,00
5	67,00	5	0,00	5	0,00
6	57,00	6	0,00	6	0,00
7	52,00	7	7,00	7	0,00
8	35,33	8	23,67	8	0,33
9	27,00	9	30,33	9	3,67
10	23,67	10	52,00	10	15,33
11	13,67	11	73,67	11	15,33
12	10,33	12	77,00	12	18,67
13	8,67	13	83,67	22	52,00
24	0,00	24	12,00	24	62,00
25	0,00	25	8,67	25	75,33
26	0,00	26	8,67	26	72,00
27	0,00	27	5,33	27	72,00
28	0,00	28	3,67	28	70,33
29	0,00	29	0,33	29	60,33
30	0,00	30	0,00	30	50,33
31	0,00	31	0,00	31	48,67
32	0,00	32	0,00	32	47,00
33	0,00	33	0,00	33	45,33
				34	43,67
				35	42,00
				36	40,33
				46	17,00
				47	12,00
				48	10,33
				49	7,00
				50	8,67
				51	7,00
				52	5,33
				53	3,67
				54	3,67
				55	2,00
				56	2,00
				57	2,00
				58	2,00
				59	0,33
				71	0,00
				72	0,00
				73	0,00

III.6. Variação de Blue Dextran no tempo para ensaios com o fino do solo

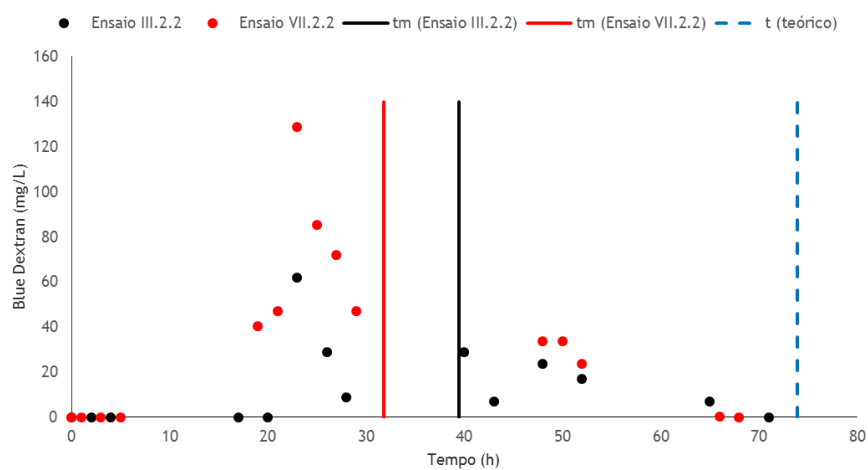


Figura III.6.1: Variação de BD no tempo (Ensaio III.2.2 e VII.2.2)

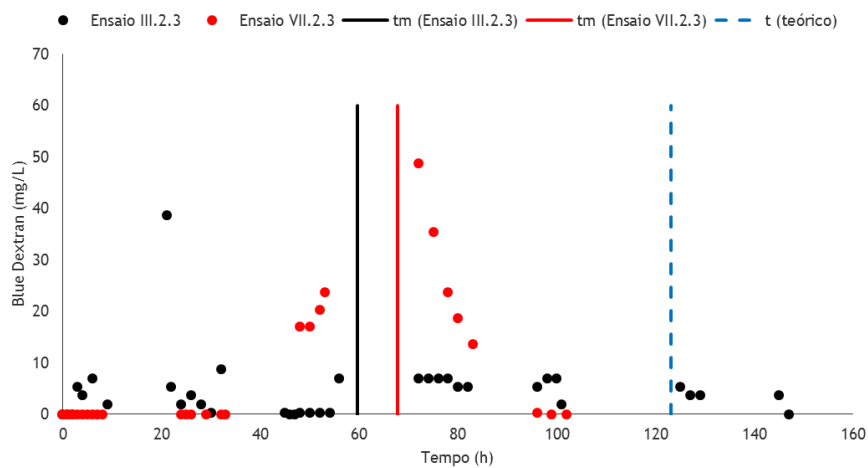


Figura III.6.2: Variação de BD no tempo (Ensaio III.2.3 e VII.2.3)

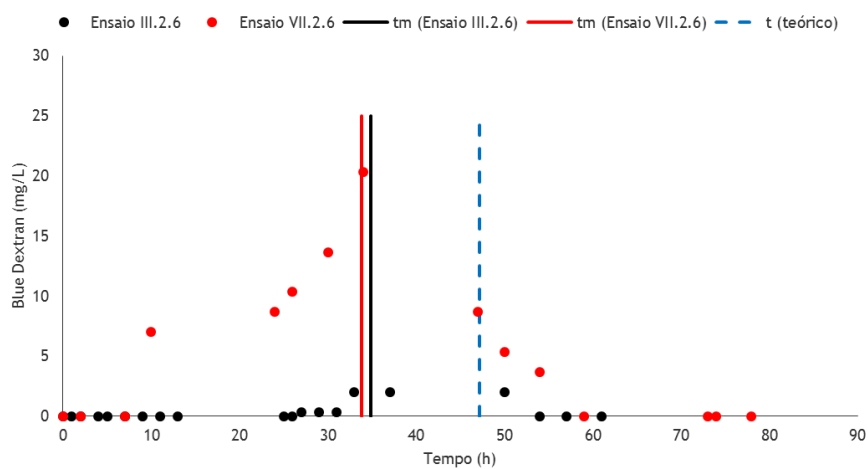


Figura III.6.3: Variação de BD no tempo (Ensaio III.2.6 e VII.2.6)

III.7. Variação de Blue Dextran no tempo para ensaios com a areia

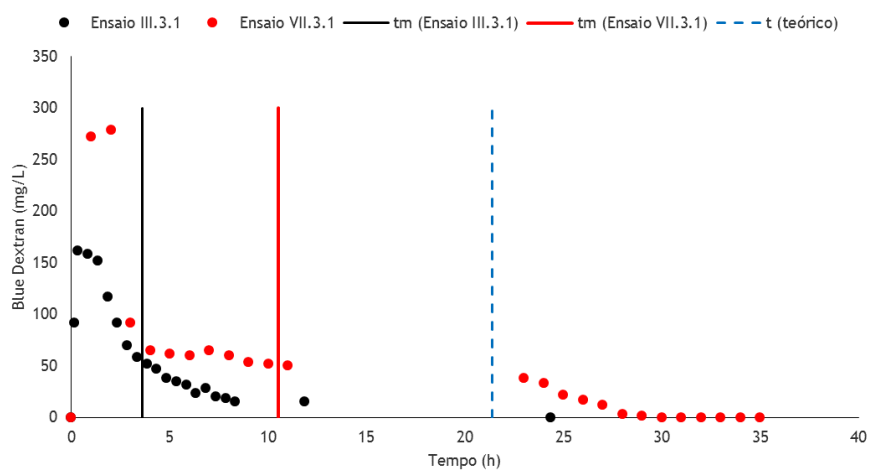


Figura III.7.1: Variação de BD no tempo (Ensaio III.3.1 e VII.3.1)

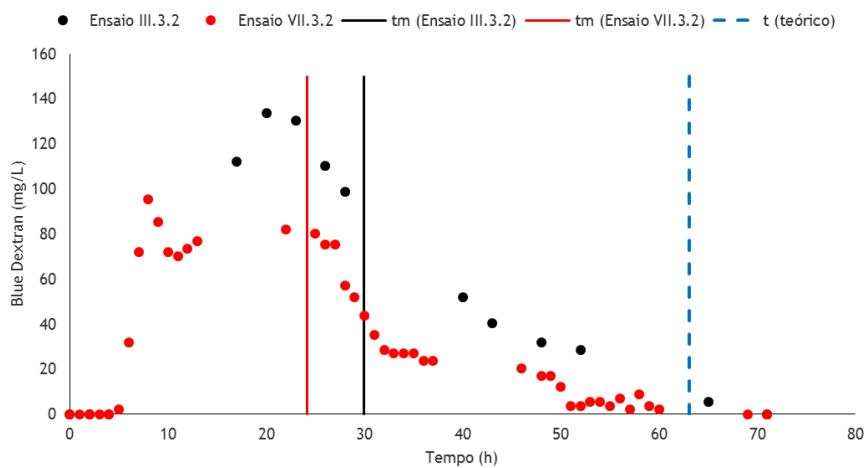


Figura III.7.2: Variação de BD no tempo (Ensaio III.3.2 e VII.3.2)

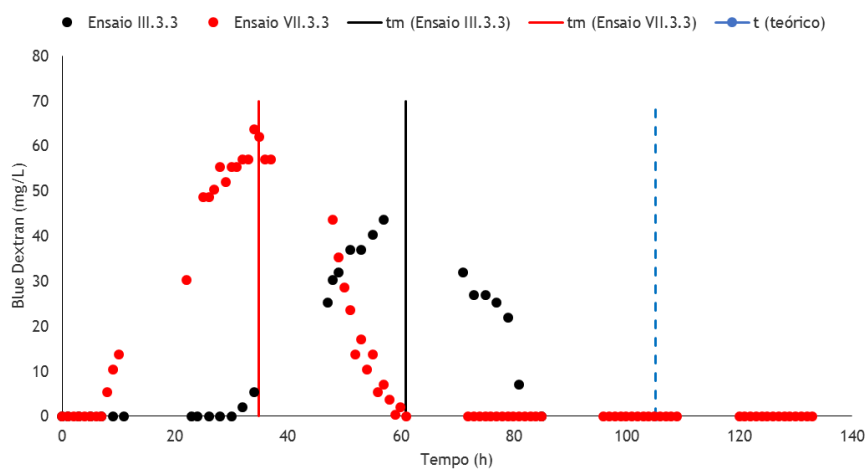


Figura III.7.3: Variação de BD no tempo (Ensaio III.3.3 e VII.3.3)

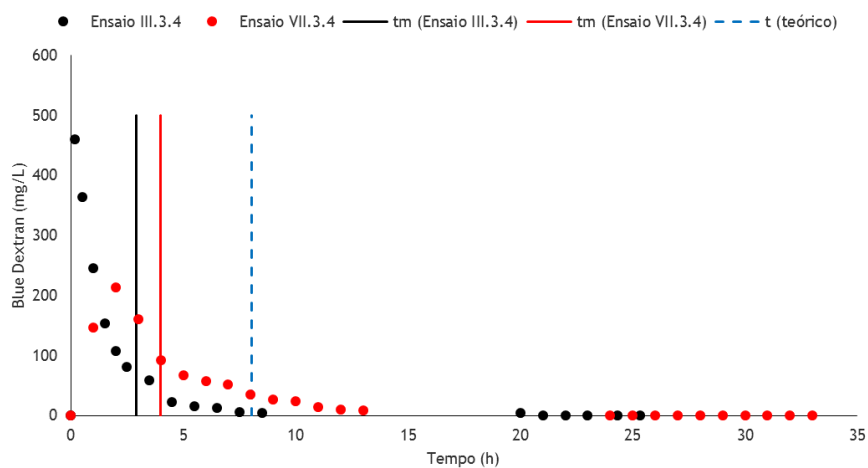


Figura III.7.4: Variação de BD no tempo (Ensaio III.3.4 e VII.3.4)

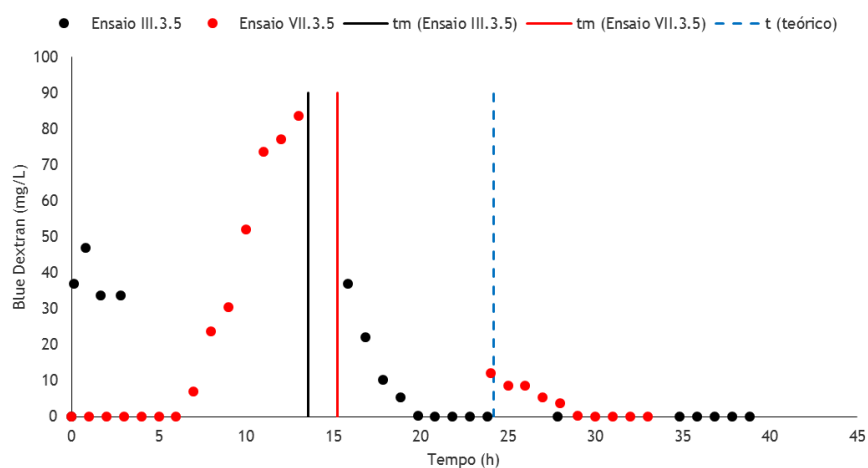


Figura III.7.5: Variação de BD no tempo (Ensaio III.3.5 e VII.3.5)

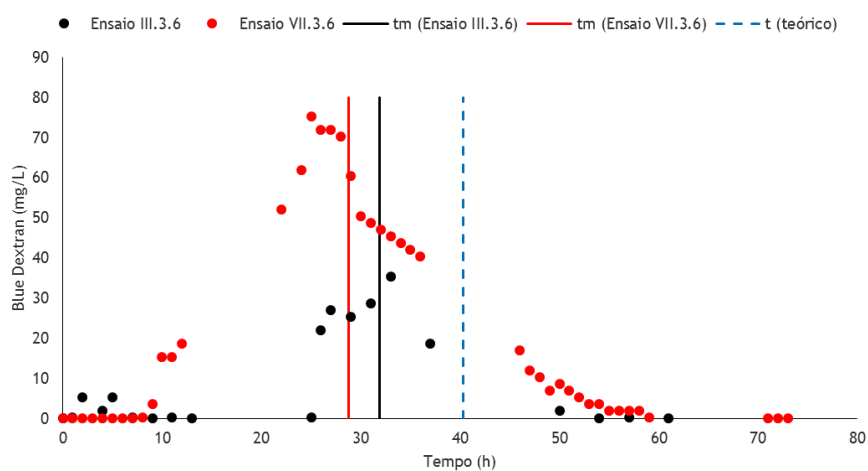


Figura III.7.6: Variação de BD no tempo (Ensaio III.3.6 e VII.3.6)

Anexo IV: Resultados dos ensaios de biodegradação em coluna (Fases experimentais V, IX, VI e X)

IV.1. Fase experimental V: Ensaio de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente sintético

Tabela IV.1.1: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série V.1 (Solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,32	22,2	6,79	23,8	5,26	23,9	5,08	21,5
2	7,31	20,8	7,15	22,1	6,71	22,8	6,78	21,2
3	6,67	22,1	7,20	22,0	6,08	22,8	5,31	21,7
4	7,10	23,2	7,10	23,4	6,05	23,0	4,90	22,3
5	7,20	22,0	6,68	22,8	5,90	23,4	5,4	22,4
6	6,90	21,9	7,18	22,6	5,91	22,3	5,54	22,0
7	7,12	21,6	6,90	21,9	6,06	21,9	5,82	21,5
8	7,12	21,7	7,14	22,4	6,12	21,9	5,78	21,6
9	7,20	22,0	7,18	22,7	6,15	22,3	6,04	22,0
10	7,04	22,1	7,19	22,1	6,34	22,1	6,05	21,8

Tabela IV.1.2: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série V.1 (Solo)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	148	98,2	79,5	61,2
2	149	73,1	52,1	48,2
3	151	81,1	63,4	58,6
4	179	49,3	46,3	32,5
5	179	52,2	32,3	29,5
6	156	41,0	28,0	23,7
7	171	38,4	23,8	19,6
8	145	47,8	19,7	15,2
9	153	54,5	29,4	35,6
10	116	20,0	25,1	< 5,0 ¹⁾

¹⁾ Valor abaixo do limite de deteção

Tabela IV.1.3: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série V.1 (Solo)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	32,4	23,7	13,8	5,76
2	32,1	16,7	7,9	2,86
3	29,9	14,4	6,83	0,327
4	43,5	3,68	20,8	2,26
5	33,0	< 2,0 ¹⁾	13,2	< 2,0 ¹⁾
6	34,9	20,1	14,9	1,1
7	32,1	< 2,0 ¹⁾	15,8	< 2,0 ¹⁾
8	31,5	19,7	13,2	2,07
9	34,5	< 2,0 ¹⁾	19,0	1,73
10	33,4	16,2	14,3	1,48

¹⁾ Valor abaixo do limite de deteção

Tabela IV.1.4: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série V.1 (Solo)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1)	1)	1)	1)
2	8,11	2,21	0,51	0,34
3	10,9	0,96	1,23	0,768
4	11,1	1,6	2,7	3,2
5	9,85	1,57	1,61	2,21
6	9,15	0,44	2,77	1,68
7	9,91	0,757	1,39	1,44
8	10,18	3,21	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
9	10,06	2,11	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
10	10,28	3,45	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾

¹⁾ O 1º ciclo não será considerado. Valor acima do teoricamente previsto, provavelmente devido a erro de medição;

²⁾ Valor abaixo do limite de detecção

Tabela IV.1.5: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série V.1 (Solo)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1)	1)	1)	1)
2	1)	1)	1)	1)
3	9,8	8,82	1,9	0,189
4	10,8	9,68	4,16	0,101
5	10,4	10,4	2,88	0,019
6	10,4	9,46	1,73	0,015
7	10,47	6,33	2,12	1,25
8	10,22	5,12	1,16	0,54
9	9,98	5,66	1,2	0,08
10	10,13	6,11	1,88	0,45

¹⁾ O 1º e 2º ciclos não serão considerados. Valores acima do teoricamente previsto, provavelmente devido a erro de medição

Tabela IV.1.6: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série V.2 (Fino do solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,32	22,2	5,79	23,6	6,54	22,1	6,76	22,3
2	7,31	20,8	6,17	22,1	6,71	22,3	6,88	22,1
3	6,67	22,1	5,7	24,5	6,2	22,1	7,05	22,5
4	7,10	23,2	6,36	22,8	5,91	23,3	7,12	23,8
5	7,20	22,0	6,91	23,3	6,11	22,7	6,32	23,8
6	6,90	21,9	6,84	22,3	6,4	22,0	6,58	21,7
7	7,12	21,6	6,8	21,7	6,41	22,6	6,63	21,5
8	7,12	21,7	6,27	22,2	6,18	22,1	6,71	21,8
9	7,20	22,0	6,50	22,1	6,31	21,9	6,92	21,7
10	7,04	22,1	4,85	22,5	6,10	22,2	6,96	22,3

Tabela IV.1.7: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série V.2 (Fino do solo)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	148	60,2	38,6	34,1
2	149	61,3	55,3	54,2
3	151	50,6	40,0	33,2
4	179	180,0	57,5	25,9
5	179	176	62,9	20,1
6	156	84	55,5	16,5
7	171	67	56,9	28,5
8	145	60,3	48,4	18,7
9	153	63	28,2	31,9
10	116	75,3	< 5,0 ¹⁾	28,0

¹⁾ Valor abaixo do limite de detecçãoTabela IV.1.8: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série V.2 (Fino do solo)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	32,4	12,2	0,31	0,92
2	32,1	10,1	4,31	3,86
3	29,9	4,61	2,52	0,78
4	43,5	0,651	2,19	1,29
5	33,0	< 2,0 ¹⁾	0,614	< 2,0 ¹⁾
6	34,9	0,2016	1,39	0,534
7	32,1	0,862	1,64	0,429
8	31,5	0,886	1,52	0,506
9	34,5	2,79	< 2,0 ¹⁾	< 2,0 ¹⁾
10	32,4	3,83	1,54	0,89

¹⁾ Valor abaixo do limite de detecçãoTabela IV.1.9: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série V.2 (Fino do solo)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	¹⁾	¹⁾	¹⁾	¹⁾
2	8,11	0,23	0,21	0,31
3	10,9	0,335	0,34	0,357
4	11,1	0,496	0,49	0,436
5	9,85	0,362	0,42	0,31
6	9,15	0,0952	0,298	0,316
7	9,91	0,195	0,258	0,147
8	10,18	1,22	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
9	10,06	0,89	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
10	10,28	0,35	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾

¹⁾ O 1º ciclo não será considerado. Valor acima do teoricamente previsto, provavelmente devido a erro de medição;²⁾ Valor abaixo do limite de detecção

Tabela IV.1.10: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série V.2 (Fino do solo)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1 ¹⁾	1 ¹⁾	1 ¹⁾	1 ¹⁾
2	1 ¹⁾	1 ¹⁾	1 ¹⁾	1 ¹⁾
3	9,8	0,205	0,19	0,184
4	10,8	0,204	0,26	0,245
5	10,4	0,24	0,29	0,048
6	10,4	0,8512	0,845	< 0,5 ²⁾
7	10,47	0,45	0,12	0,05
8	10,22	0,76	0,05	< 0,01 ²⁾
9	9,98	0,16	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
10	10,13	0,57	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾

¹⁾ O 1º e 2º ciclos não serão considerados. Valores acima do teoricamente previsto, provavelmente devido a erro de medição;

²⁾ Valor abaixo do limite de detecção

Tabela IV.1.11: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série V.3 (Areia)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,32	22,2	7,03	22,7	7,44	23,4	6,89	21,8
2	7,31	20,8	7,25	21,2	7,48	21,8	7,28	22,1
3	6,67	22,1	7,26	22,0	7,07	22,4	7,12	22,3
4	7,10	23,2	7,59	22,6	7,23	22,4	7,04	21,9
5	7,20	22,0	7,3	22,8	7,04	22,8	7,08	22,3
6	6,90	21,9	6,94	22,2	6,85	22,0	6,76	21,8
7	7,12	21,6	7,25	21,4	6,98	21,6	6,88	21,6
8	7,12	21,7	7,24	21,5	6,98	21,8	6,78	21,7
9	7,20	22,0	7,16	21,5	6,88	21,9	6,68	21,8
10	7,04	22,1	7,26	22,0	6,97	22,1	6,67	21,7

Tabela IV.1.12: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série V.3 (Areia)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	148	138	120,6	115,8
2	149	140	136	131
3	151	138,4	131,6	130,8
4	179	108	54,2	21,6
5	179	34,2	42,1	14,1
6	156	34,3	34	17,2
7	171	71	63,2	19,5
8	145	23,0	43,9	16,8
9	153	41,8	36,5	21,6
10	116	38,7	55,1	22,8

Tabela IV.1.13: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série V.3 (Areia)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	32,4	20,5	21,1	21,6
2	32,1	19,1	18,8	19,6
3	29,9	< 2,0 ¹⁾	21,7	19,9
4	43,5	34,2	30,4	17,5
5	33,0	< 2,0 ¹⁾	< 2,0 ¹⁾	22,4
6	34,9	27,4	4,93	< 2,0 ¹⁾
7	32,1	21,71	24,3	17,8
8	31,5	< 2,0 ¹⁾	25,5	12,2
9	34,5	28,2	30,3	13,3
10	32,4	25,4	24,9	8,27

¹⁾ Valor abaixo do limite de detecçãoTabela IV.1.14: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série V.3 (Areia)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	¹⁾	¹⁾	¹⁾	¹⁾
2	8,11	6,2	5,4	3,8
3	10,9	5,71	5,46	4,98
4	11,1	1,05	0,08	4,47
5	9,85	1,76	3,01	3,85
6	9,15	2,28	4,02	6,88
7	9,91	0,083	1,27	6,16
8	10,18	9,91	8,12	9,24
9	10,06	9,34	9,21	9,14
10	10,28	10,11	10,33	9,97

¹⁾ O 1º ciclo não será considerado. Valor acima do teoricamente previsto, provavelmente devido a erro de mediçãoTabela IV.1.15: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série V.3 (Areia)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	¹⁾	¹⁾	¹⁾	¹⁾
2	¹⁾	¹⁾	¹⁾	¹⁾
3	9,8	10,8	11,1	9,6
4	10,8	10,5	10,35	10,2
5	10,4	10,7	9,42	9,58
6	10,4	8,88	7,97	9,17
7	10,47	9,33	9,76	9,11
8	10,22	10,35	9,96	10,12
9	9,98	10,11	10,23	10,56
10	10,13	9,87	10,15	10,28

¹⁾ O 1º e 2º ciclos não serão considerados. Valores acima do teoricamente previsto, provavelmente devido a erro de medição

V.2. Fase experimental IX: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente sintético

Tabela IV.2.1: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série IX.1 (Solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,34	23,10	7,05	23,40	5,43	23,40	5,44	22,90
2	7,31	22,50	7,42	22,50	5,67	22,20	5,38	22,20
3	7,75	22,30	7,68	22,50	6,86	22,60	6,48	22,50
4	7,68	23,40	7,59	23,30	6,81	23,50	6,04	23,00
5	7,94	22,30	7,43	22,50	7,18	22,40	6,28	22,00
6	7,82	22,40	7,54	22,60	6,95	22,40	6,16	22,10
7	8,08	21,60	7,45	21,30	7,08	21,60	6,32	21,30
8	8,17	21,20	7,47	21,20	7,05	21,20	6,43	20,80
9	7,91	22,20	7,49	22,50	7,12	23,00	6,59	22,00
10	8,17	22,80	7,50	22,10	7,21	22,30	6,97	21,90

Tabela IV.2.2: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série IX.1 (Solo)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	121	¹⁾	70,6	23,2
2	115	66,8	67,9	16,0
3	107	63,2	43,1	23,7
4	87	70,5	83,9	22,0
5	74,3	72,4	65,5	25,8
6	92,4	66,3	74,0	19,1
7	75,2	¹⁾	¹⁾	19,1
8	80,1	¹⁾	¹⁾	31,8
9	126	96,3	94,5	24,7
10	59,8	¹⁾	¹⁾	41,5

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.2.3: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série IX.1 (Solo)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	26,2	12,3	5,2	1,2
2	28,8	15,2	6,7	1,8
3	28,7	14,2	5,2	2,4
4	27,9	14,3	5,4	3,2
5	27,4	17,1	8,1	3,5
6	24,5	15,1	8,2	4,5
7	24,0	21,2	14,2	8,0
8	29,0	20,1	14,2	8,6
9	26,4	22,1	16,2	11,3
10	25,5	20,2	16,3	12,0

Tabela IV.2.4: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série IX.1 (Solo)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	11,2	8,3	5,2	4,1
2	10,8	7,4	4,1	3,1
3	12,1	8,2	5,1	2,8
4	10,1	7,7	5,1	3,1
5	11,1	6,7	4,3	2,0
6	12,1	7,7	5,0	2,1
7	10,2	7,1	4,3	1,9
8	10,9	7,0	4,1	1,1
9	11,2	6,2	3,2	1,2
10	9,7	6,1	2,8	1,0

Tabela IV.2.5: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série IX.1 (Solo)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	10,2	8,4	6,7	6,1
2	11,3	8,2	6,5	4,0
3	10,8	7,7	5,6	3,2
4	11,1	8,2	6,2	4,0
5	10,4	7,1	5,1	2,8
6	10,9	6,4	4,1	1,8
7	11,1	7,7	5,2	2,9
8	10,3	8,2	6,1	2,8
9	9,7	5,3	3,1	1,2
10	9,3	5,2	3,1	1,7

Tabela IV.2.6: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série IX.2 (Fino do solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,34	23,10	5,57	23,5	4,41	22,8	5,65	23,2
2	7,31	22,50	6,30	22,9	4,80	22,4	5,35	22,5
3	7,75	22,30	6,21	22,5	5,30	22,6	5,65	22,4
4	7,68	23,40	6,40	23,3	5,43	23,5	5,12	23,0
5	7,94	22,30	5,80	21,9	5,41	22,6	5,52	21,9
6	7,82	22,40	5,42	22,7	5,43	22,0	5,71	21,6
7	8,08	21,60	5,67	22,0	5,35	21,7	5,98	21,5
8	8,17	21,20	5,60	21,5	5,86	21,1	6,06	20,8
9	7,91	22,20	6,26	22,8	5,84	22,3	6,10	22,4
10	8,17	22,80	5,81	22,4	5,85	21,5	6,40	21,9

Tabela IV.2.7: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série IX.2 (Fino do solo)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	121	¹⁾	111	19,6
2	115	75,2	¹⁾	24,5
3	107	¹⁾	56,2	22,6
4	87	72,3	51,7	12,1
5	74,3	50,5	¹⁾	16,2
6	92,4	¹⁾	56,1	31
7	75,2	¹⁾	49,1	10,8
8	80,1	¹⁾	¹⁾	11
9	126	102	53,6	19,5
10	59,8	¹⁾	60,1	14,5

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de mediçãoTabela IV.2.8: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série IX.2 (Fino do solo)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	26,2	7,4	1,1	0,142
2	28,8	10,1	3,2	0,468
3	28,7	6,2	1,4	0,464
4	27,9	9,8	3,0	0,469
5	27,4	7,7	0,88	0,493
6	24,5	8,1	1,72	0,463
7	24,0	9,1	0,88	0,429
8	29,0	10,1	1,23	0,396
9	26,4	8,3	0,72	0,422
10	25,5	9,1	2,1	0,395

Tabela IV.2.9: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série IX.2 (Fino do solo)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	11,2	5,2	1,2	0,32
2	10,8	5,1	2,1	0,21
3	12,1	5,6	1,5	0,1
4	10,1	4,5	1,1	0,12
5	11,1	4,1	1,0	0,1
6	12,1	4,6	1,1	0,12
7	10,2	4,2	0,87	0,1
8	10,9	3,4	0,76	0,1
9	11,2	4,2	0,77	0,11
10	9,7	4,2	0,91	0,14

Tabela IV.2.10: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série IX.2 (Fino do solo)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	10,2	6,3	5,1	3,8
2	11,3	6,1	3,4	1,1
3	10,8	5,6	2,1	1,0
4	11,1	5,1	3,2	1,3
5	10,4	4,1	1,1	0,56
6	10,9	3,2	1,14	0,76
7	11,1	5,1	2,1	0,81
8	10,3	4,3	1,9	0,78
9	9,7	4,1	1,12	0,54
10	9,3	3,5	1,2	0,91

Tabela IV.2.11: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série IX.3 (Areia)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,34	23,10	7,63	23,1	7,3	23,0	7,37	22,7
2	7,31	22,50	7,8	22,5	7,57	22,4	7,39	22,3
3	7,75	22,30	7,76	22,6	7,82	22,6	7,85	22,3
4	7,68	23,40	7,16	23,2	7,56	23,3	7,75	22,9
5	7,94	22,30	7,24	22,8	7,28	22,5	7,81	22,2
6	7,82	22,40	7,34	22,7	7,12	22,6	7,77	22,3
7	8,08	21,60	7,29	21,3	7,30	21,5	7,46	21,2
8	8,17	21,20	7,18	21,2	7,16	21,4	7,78	20,9
9	7,91	22,20	7,28	22,3	7,35	23,1	7,64	21,9
10	8,17	22,80	7,73	22,4	7,37	21,9	7,82	22,1

Tabela IV.2.12: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série IX.3 (Areia)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	121	91,1	85,0	52,5
2	115	86,8	66,1	59,8
3	107	64,6	66,9	37,4
4	87	¹⁾	¹⁾	58,0
5	74,3	¹⁾	¹⁾	42,0
6	92,4	72,3	¹⁾	44,1
7	75,2	67,8	¹⁾	60,5
8	80,1	36,2	¹⁾	28,9
9	126	87,5	71,0	42,0
10	59,8	¹⁾	¹⁾	46,3

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.2.13: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série IX.3 (Areia)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	26,2	11,6	9,1	8,74
2	28,8	22,3	17,1	14,5
3	28,7	26,3	25,3	22,2
4	27,9	28,1	26,3	24,1
5	27,4	25,2	28,2	25,6
6	24,5	28,2	26,1	25,6
7	24,0	25,3	27,1	26,5
8	29,0	26,2	27,3	25,2
9	26,4	25,2	23,4	23,4
10	25,5	23,2	21,4	22,3

Tabela IV.2.14: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série IX.3 (Areia)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	11,2	11,1	10,3	10,2
2	10,8	10,5	9,4	9,1
3	12,1	10,3	10,9	10,1
4	10,1	10,0	9,5	9,0
5	11,1	10,2	10,0	10,1
6	12,1	10,2	11,4	11,1
7	10,2	9,8	9,5	9,1
8	10,9	11,1	10,7	9,3
9	11,2	10,4	10,8	9,6
10	9,7	10,2	10,7	9,0

Tabela IV.2.15: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série IX.3 (Areia)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	10,2	10,1	9,8	9,5
2	11,3	11,2	10,5	10,8
3	10,8	11,1	10,5	10,5
4	11,1	11,0	9,8	10,0
5	10,4	10,2	10,5	10,1
6	10,9	11,2	10,8	10,5
7	11,1	10,5	11,0	10,7
8	10,3	9,4	9,5	9,5
9	9,7	10,2	10,8	10,7
10	9,3	10,1	10,0	10,2

IV.3. Fase experimental VI: Ensaios de biodegradação em coluna com alimentação descontínua de efluente urbano

Tabela IV.3.1: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série VI.1 (Solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,0	15,4	6,77	22,0	6,2	22,1	6,01	21,8
2	7,18	13,7	6,46	21,8	6,15	22,0	6,08	21,5
3	6,8	14,6	6,06	22,1	5,89	22,1	5,85	21,9
4	6,84	13,9	6,6	22,2	6,62	22,3	5,98	22,0
5	6,92	18,1	6,68	22,1	6,15	21,8	5,83	21,8
6	6,98	19,2	5,80	21,7	5,86	21,9	6,20	21,7
7	7,03	15,0	5,8	22,0	5,74	21,5	6,04	22,4
8	6,78	18,1	5,61	22,2	5,66	22,7	6,81	22,9
9	6,79	13,3	5,59	22,6	5,89	22,9	6,43	22,6
10	6,89	17,9	5,6	22,4	5,76	22,2	6,3	22,0

Tabela IV.3.2: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série VI.1 (Solo)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	30,01	36,1	29,8	25,9
2	20,6	25,5	¹⁾	¹⁾
3	19,5	14,6	20,9	¹⁾
4	22,1	24	13,2	21,7
5	26,4	16,4	9,8	12,1
6	30,16	8,67	20,8	22,4
7	33,2	16,4	10,1	12,06
8	21,4	2,99	8,04	< 5,0
9	26,2	11,5	4,66	21,2
10	45,6	4,77	12,0	9,5

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.3.3: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série VI.1 (Solo)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	7,24	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾
2	7,21	4,56	3,70	1,32
3	4,09	3,90	< 0,015 ¹⁾	0,45
4	4,27	2,97	²⁾	0,717
5	4,12	2,11	2,86	1,02
6	0,832	1,69	1,95	0,776
7	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾	0,044 ¹⁾
8	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾	0,11	< 0,015 ¹⁾
9	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾
10	< 0,015 ¹⁾	0,67	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾

¹⁾ Valor abaixo do limite de deteção

²⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.3.4: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série VI.1 (Solo)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	2,38	¹⁾	¹⁾	2,81
2	2,14	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
3	1,22	¹⁾	¹⁾	2,35
4	1,11	¹⁾	¹⁾	¹⁾
5	2,09	0,081	0,093	0,051
6	1,26	¹⁾	¹⁾	¹⁾
7	1,08	¹⁾	¹⁾	¹⁾
8	0,352	¹⁾	¹⁾	¹⁾
9	0,392	¹⁾	¹⁾	0,598
10	0,524	¹⁾	¹⁾	¹⁾

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição²⁾ Valor abaixo do limite de detecçãoTabela IV.3.5: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série VI.1 (Solo)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,37	¹⁾	¹⁾	0,053
2	2,14	0,25	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
3	0,456	¹⁾	0,007	< 0,5 ²⁾
4	0,38	¹⁾	0,976	< 0,5 ²⁾
5	0,36	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾
6	0,43	0,21	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾
7	1,66	1,45	1,41	1,43
8	1,09	0,85	0,33	< 0,5 ²⁾
9	0,734	0,54	0,21	0,131
10	1,31	0,88	0,52	< 0,5 ²⁾

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição²⁾ Valor abaixo do limite de detecção

Tabela IV.3.6: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes totais - Série VI.1 (Solo)

Ciclos	CT (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,50x10 ³	1,80x10 ³	1,46x10 ³	2,00x10 ³
2	1,60x10 ³	1,50x10 ³	1,00x10 ³	1,50x10 ³
3	8,60x10 ³	1,50x10 ³	1,00x10 ²	0,00
4	3,60x10 ³	1,20x10 ³	3,00x10 ²	0,00
5	2,75x10 ³	1,50x10 ²	0,00	0,00
6	3,10x10 ³	1,50x10 ²	0,00	0,00
7	9,86x10 ³	2,56x10 ³	1,80x10 ²	0,00
8	7,10x10 ³	2,80x10 ³	1,40x10 ²	0,00
9	2,37x10 ⁴	6,00x10 ²	0,00	0,00
10	2,90x10 ³	2,00x10 ²	0,00	0,00

Tabela IV.3.7: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes fecais - Série VI.1 (Solo)

Ciclos	CF (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	9,00x10 ²	1,00x10 ²	1,00x10 ²	0,00
2	1,00x10 ³	7,00x10 ²	6,00x10 ²	1,00x10 ²
3	1,50x10 ³	0,00	0,00	0,00
4	8,50x10 ²	1,50x10 ²	0,00	0,00
5	6,20x10 ²	0,00	0,00	0,00
6	5,20x10 ²	0,00	0,00	0,00
7	2,30x10 ³	4,50x10 ²	0,00	0,00
8	1,80x10 ³	2,50x10 ²	0,00	0,00
9	2,00x10 ²	5,00x10 ¹	0,00	0,00
10	6,00x10 ²	1,00x10 ²	0,00	0,00

Tabela IV.3.8: Resultados dos ensaios de biodegradação para *E. coli* - Série VI.1 (Solo)

Ciclos	<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	0,00	0,00	0,00	0,00
2	3,00x10 ²	1,00x10 ²	0,00	0,00
3	3,50x10 ²	0,00	0,00	0,00
4	1,00x10 ²	0,00	0,00	0,00
5	1,40x10 ²	0,00	0,00	0,00
6	1,00x10 ²	0,00	0,00	0,00
7	6,00x10 ²	1,00x10 ²	0,00	0,00
8	3,00x10 ²	0,00	0,00	0,00
9	0,00	0,00	0,00	0,00
10	3,00x10 ²	0,00	0,00	0,00

Tabela IV.3.9: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série VI.2 (Fino do solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,0	15,4	¹⁾	¹⁾	6,05	21,8	6,41	21,6
2	7,18	13,7	¹⁾	¹⁾	6,27	22,8	7,13	21,7
3	6,8	14,6	¹⁾	¹⁾	6,31	22,5	7,05	20,9
4	6,84	13,9	4,15	22,6	5,86	22,3	7,15	22,0
5	6,92	18,1	5,81	21,8	5,91	21,9	6,61	22,1
6	6,98	19,2	¹⁾	¹⁾	6,37	22,2	7,22	21,9
7	7,03	15,0	6,92	22,4	6,55	21,8	7,13	21,7
8	6,78	18,1	7,15	23,1	6,55	22,2	7,49	17,2
9	6,79	13,3	6,86	23,2	6,6	22,8	6,96	23,2
10	6,89	17,9	6,9	23,3	6,43	22,5	7,32	22,9

¹⁾ Sem amostra suficiente para realização do ensaio

Tabela IV.3.10: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série VI.2 (Fino do solo)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	30,01	¹⁾	36,6	31,3
2	20,6	¹⁾	17,7	26,9
3	19,5	¹⁾	²⁾	²⁾
4	22,1	²⁾	²⁾	²⁾
5	26,4	20,3	9,6	13,6
6	30,16	¹⁾	33,2	13,0
8	33,2	²⁾	²⁾	23,0
10	21,4	²⁾	²⁾	< 5,0 ³⁾
11	26,2	23,4	27,3	8,26
12	45,6	35,8	21,5	10,86

¹⁾ Sem amostra suficiente para realização do ensaio²⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição³⁾ Valor abaixo do limite de detecçãoTabela IV.3.11: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série VI.2 (Fino do solo)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	7,24	¹⁾	< 0,015 ²⁾	< 0,015 ²⁾
2	7,21	¹⁾	1,6	1,26
3	4,09	¹⁾	< 0,015 ²⁾	1,64
4	4,27	2,86	1,56	2,32
5	4,12	1,15	1,26	1,44
6	0,832	¹⁾	2,05	< 0,015 ²⁾
7	< 0,015 ²⁾	< 0,015 ²⁾	< 0,015 ²⁾	< 0,015 ²⁾
8	< 0,015 ²⁾	0,0	< 0,015 ²⁾	0,512
9	< 0,015 ²⁾	< 0,015 ²⁾	< 0,015 ²⁾	0,18
10	< 0,015 ²⁾	1,08 ²⁾	0,61	0,116

¹⁾ Sem amostra suficiente para realização do ensaio²⁾ Valor abaixo do limite de detecçãoTabela IV.3.12: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série VI.2 (Fino do solo)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	2,38	¹⁾	0,48	< 0,01 ²⁾
2	2,14	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
3	1,22	¹⁾	0,131	< 0,01 ²⁾
4	1,11	0,05	0,099	0,047
5	2,09	0,031	0,021	0,051
6	1,26	³⁾	³⁾	³⁾
7	1,08	0,508	0,594	0,444
8	0,352	0,82	0,752	0,63
9	0,392	0,762	0,91	³⁾
10	0,524	0,488	0,498	³⁾

¹⁾ Sem amostra suficiente para realização do ensaio²⁾ Valor abaixo do limite de detecção³⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.3.13: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série VI.2 (Fino do solo)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,37	¹⁾	¹⁾	< 0,01 ²⁾
2	2,14	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾	< 0,01 ²⁾
3	0,456	¹⁾	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾
4	0,38	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾
5	0,36	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾
6	0,43	¹⁾	< 0,5 ²⁾	< 0,5 ²⁾
7	1,66	1,15	0,76	0,47
8	1,09	0,21	0,1	< 0,5 ²⁾
9	0,734	0,21	0,1	0,04
10	1,31	0,21	0,11	< 0,5 ²⁾

¹⁾ Sem amostra suficiente para realização do ensaio²⁾ Valor abaixo do limite de detecção

Tabela IV.3.14: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes totais - Série VI.2 (Fino do solo)

Ciclos	CT (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,50x10 ³	¹⁾	¹⁾	1,00x10 ²
2	1,60x10 ³	¹⁾	¹⁾	1,00x10 ²
3	8,60x10 ³	¹⁾	¹⁾	4,50x10 ²
4	3,60x10 ³	¹⁾	¹⁾	0,00
5	2,75x10 ³	¹⁾	¹⁾	0,00
6	3,10x10 ³	¹⁾	¹⁾	6,00x10 ¹
7	9,86x10 ³	¹⁾	¹⁾	9,60x10 ²
8	7,10x10 ³	¹⁾	¹⁾	2,50x10 ²
9	2,37x10 ⁴	¹⁾	¹⁾	2,00x10 ²
10	2,90x10 ³	¹⁾	¹⁾	0,00

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

Tabela IV.3.15: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes fecais - Série VI.2 (Fino do solo)

Ciclos	CF (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	9,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
2	1,00x10 ³	¹⁾	¹⁾	0,00
3	1,50x10 ³	¹⁾	¹⁾	0,00
4	8,50x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
5	6,20x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
6	5,20x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
7	2,30x10 ³	¹⁾	¹⁾	1,50x10 ²
8	1,80x10 ³	¹⁾	¹⁾	1,00x10 ²
9	2,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
10	6,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

Tabela IV.3.16: Resultados dos ensaios de biodegradação para *E. coli* - Série VI.2 (Fino do solo)

Ciclos	<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	0,00	¹⁾	¹⁾	0,00
2	3,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
3	3,50x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
4	1,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
5	1,40x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
6	1,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
7	6,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
8	3,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
9	0,00	¹⁾	¹⁾	0,00
10	3,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

Tabela IV.3.17: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série VI.3 (Areia)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,0	15,4	6,98	21,7	6,71	21,9	6,65	21,8
2	7,18	13,7	6,87	21,8	6,57	21,8	6,57	21,5
3	6,8	14,6	6,57	21,9	6,14	21,3	6,17	21,6
4	6,84	13,9	6,75	22,0	6,33	22,1	6,28	22,0
5	6,92	18,1	6,88	22,1	6,41	21,8	6,43	22,1
6	6,98	19,2	6,48	22,0	6,22	22,0	6,04	22,0
7	7,03	15,0	6,39	22,1	6,18	22,1	6,17	21,8
8	6,78	18,1	6,18	22,4	6,11	22,6	6,01	22,5
9	6,79	13,3	6,13	22,5	6,06	22,8	5,93	22,6
10	6,89	17,9	6,06	22,2	5,85	22,4	5,81	22,2

Tabela IV.3.18: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série VI.3 (Areia)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	30,01	36,9	¹⁾	24,7
2	20,6	25,6	¹⁾	¹⁾
3	19,5	26,6	¹⁾	26,4
4	22,1	30,7	16,8	23,5
5	26,4	27,1	30,2	25,6
6	30,16	10,0	¹⁾	36,6
7	33,2	22,0	23,2	17,2
8	21,4	16,3	16,0	¹⁾
9	26,2	16,8	16,6	¹⁾
10	45,6	14,3	16,3	23,8

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.3.19: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série VI.3 (Areia)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	7,24	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾
2	7,21	²⁾	²⁾	1,55
3	4,09	2,65	< 0,015 ¹⁾	1,03
4	4,27	3,83	0,192	0,035
5	4,12	4,18	1,97	0,08
6	0,832	0,851	0,569	0,214
7	< 0,015 ¹⁾	0,076	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾
8	< 0,015 ¹⁾	0,01	< 0,015 ¹⁾	< 0,015 ¹⁾
9	< 0,015 ¹⁾	0,0	0,01	0,012
10	< 0,015 ¹⁾	0,12	0,02	< 0,015 ¹⁾

¹⁾ Valor abaixo do limite de detecção²⁾ Valor não apresentado devido a erro de mediçãoTabela IV.3.20: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série VI.3 (Areia)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	2,38	1,75	1,83	¹⁾
2	2,14	¹⁾	2,22	¹⁾
3	1,22	¹⁾	¹⁾	¹⁾
4	1,11	¹⁾	¹⁾	¹⁾
5	2,09	2,13	¹⁾	¹⁾
6	1,26	¹⁾	¹⁾	¹⁾
7	1,08	¹⁾	¹⁾	¹⁾
8	0,352	¹⁾	¹⁾	¹⁾
9	0,392	¹⁾	¹⁾	¹⁾
10	0,524	¹⁾	¹⁾	¹⁾

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de mediçãoTabela IV.3.21: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série VI.3 (Areia)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,37	¹⁾	¹⁾	¹⁾
2	2,14	¹⁾	¹⁾	¹⁾
3	0,456	¹⁾	¹⁾	¹⁾
4	0,38	¹⁾	¹⁾	¹⁾
5	0,36	¹⁾	¹⁾	¹⁾
6	0,43	¹⁾	¹⁾	0,23
7	1,66	¹⁾	¹⁾	¹⁾
8	1,09	¹⁾	¹⁾	¹⁾
9	0,734	¹⁾	¹⁾	¹⁾
10	1,31	1,23	1,55	1,52

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.3.22: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes totais - Série VI.3 (Areia)

Ciclos	CT (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,50x10 ³	¹⁾	1,60x10 ³	2,50x10 ³
2	1,60x10 ³	¹⁾	2,00x10 ³	1,40x10 ³
3	8,60x10 ³	7,50x10 ³	7,00x10 ³	7,10x10 ³
4	3,60x10 ³	3,50x10 ³	3,20x10 ³	3,45x10 ³
5	2,75x10 ³	2,60x10 ³	2,65x10 ³	2,58x10 ³
6	3,10x10 ³	3,00x10 ³	2,80x10 ³	2,90x10 ³
7	9,86x10 ³	1,01x10 ⁴	9,82x10 ³	9,83x10 ³
8	7,10x10 ³	6,80x10 ³	6,70x10 ³	6,55x10 ³
9	2,37x10 ³	2,18x10 ⁴	2,06x10 ⁴	1,65x10 ⁴
10	2,90x10 ³	2,50x10 ³	2,00x10 ³	2,50x10 ³

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

Tabela IV.3.23: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes fecais - Série VI.3 (Areia)

Ciclos	CF (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	9,00x10 ²	¹⁾	8,00x10 ²	1,00x10 ³
2	1,00x10 ³	¹⁾	1,20x10 ³	1,20x10 ³
3	1,50x10 ³	1,70x10 ³	1,50x10 ³	1,20x10 ³
4	8,50x10 ²	8,00x10 ²	7,00x10 ²	6,00x10 ²
5	6,20x10 ²	5,60x10 ²	5,50x10 ²	5,30x10 ²
6	5,20x10 ²	6,20x10 ²	6,00x10 ²	5,60x10 ²
7	2,30x10 ³	2,10x10 ³	2,00x10 ³	1,96x10 ³
8	1,80x10 ³	1,60x10 ³	1,75x10 ³	1,72x10 ³
9	2,00x10 ²	3,00x10 ²	1,00x10 ²	1,00x10 ²
10	6,00x10 ²	5,00x10 ²	3,00x10 ²	2,00x10 ²

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaioTabela IV.3.24: Resultados dos ensaios de biodegradação para *E. coli* - Série VI.3 (Areia)

Ciclos	<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	0,00	¹⁾	0,00	0,00
2	3,00x10 ²	¹⁾	1,00x10 ²	1,00x10 ²
3	3,50x10 ²	3,00x10 ²	3,50x10 ²	3,00x10 ²
4	1,00x10 ²	1,30x10 ²	1,00x10 ²	1,50x10 ²
5	1,40x10 ²	1,50x10 ²	1,30x10 ²	1,30x10 ²
6	1,00x10 ²	6,00x10 ¹	5,00x10 ¹	5,00x10 ¹
7	6,00x10 ²	5,00x10 ²	5,40x10 ²	4,60x10 ²
8	3,00x10 ²	2,50x10 ²	3,00x10 ²	3,00x10 ²
9	0,00	0,00	0,00	0,00
10	3,00x10 ²	2,00x10 ²	3,00x10 ²	4,00x10 ²

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

IV.4. Fase experimental X: Ensaio de biodegradação em coluna com alimentação contínua de efluente urbano

Tabela IV.4.1: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série X.1 (Solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,85	21,6	7,94	21,6	6,82	21,5	6,77	21,3
2	7,65	21,7	7,75	22,0	6,91	22,0	6,67	21,4
3	7,55	25,2	7,62	24,9	6,87	25,1	7,29	24,1
4	7,55	21,9	7,43	22,0	6,7	22,0	6,93	21,7
5	7,6	22,2	7,58	21,2	6,75	21,7	6,71	21,2
6	7,87	19,1	7,81	20,7	6,86	20,6	6,89	19,2
7	7,49	22,7	7,77	22,6	7,02	22,8	6,97	22,6
8	7,45	22,8	7,55	22,2	6,93	22,3	6,77	22,5
9	7,28	20,8	7,32	21,6	7,11	21,1	7,05	21,3
10	7,34	20,2	7,44	20,0	7,21	20,3	7,01	20,1

Tabela IV.4.2: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série X.1 (Solo)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	134	95,6	109	50,9
2	116	113	118	67,8
3	90,1	¹⁾	¹⁾	81,5
4	79,1	¹⁾	¹⁾	¹⁾
5	76,4	¹⁾	¹⁾	¹⁾
6	93,1	¹⁾	¹⁾	91,8
7	103	73,1	¹⁾	63,3
8	106	95,9	¹⁾	57,5
9	134,4	108,6	108,8	11,44
10	108	94,8	30,84	68,4

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.4.3: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série X.1 (Solo)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	76,5	84,8	37,3	0,464
2	89	61,5	47,5	14,0
3	74,5	52,2	39,0	21,1
4	74,9	52,2	34,0	25,0
5	74,8	41,9	41,8	29,1
6	67,4	53,1	34,3	24,6
7	74,2	42,6	52,2	31,9
8	72,5	53,7	49,0	33,1
9	40,8	32,6	26,6	4,89
10	35,7	30,8	35,3	24,4

Tabela IV.4.4: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série X.1 (Solo)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,784	1,12	0,82	0,498
2	1,25	0,81	0,67	0,387
3	2,43	1,21	0,97	0,387
4	1,04	0,88	0,62	0,393
5	3,43	0,2	0,0	0,525
6	2,53	0,53	0,0	0,463
7	2,13	1,23	0,0	0,48
8	1,17	1,23	0,24	0,794
9	4,64	2,13	2,11	0,86
10	1,11	0,45	0,43	0,21

Tabela IV.4.5: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série X.1 (Solo)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,8	5,1	4,1	7,23
2	5,16	6,12	5,12	7,17
3	7,84	5,2	3,7	1,14
4	15,2	11,3	8,2	6,89
5	10,5	1,1	1,0	0,923
6	3,6	2,1	1,6	1,1
7	6,2	3,6	2,2	1,8
8	7,2	4,2	2,1	1,1
9	10,2	5,6	3,2	1,9
10	8,2	5,2	3,2	1,2

Tabela IV.4.6: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes totais - Série X.1 (Solo)

Ciclos	CT (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,80x10 ⁴	1,50x10 ⁴	1,00x10 ³	1,00x10 ²
2	3,00x10 ⁴	2,00x10 ⁴	1,00x10 ⁴	2,00x10 ²
3	1,80x10 ⁴	9,00x10 ³	5,00x10 ³	3,00x10 ²
4	1,50x10 ⁴	1,20x10 ⁴	7,00x10 ³	1,00x10 ³
5	1,30x10 ⁴	8,00x10 ³	5,00x10 ²	0,00
6	1,38x10 ⁴	5,00x10 ³	1,00x10 ³	1,00x10 ²
7	1,30x10 ⁴	8,40x10 ³	8,50x10 ²	2,00x10 ²

Tabela IV.4.7: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes fecais - Série X.1 (Solo)

Ciclos	CF (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	$1,10 \times 10^4$	$7,00 \times 10^3$	$5,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$
2	$1,50 \times 10^4$	$1,20 \times 10^4$	$6,00 \times 10^3$	$4,00 \times 10^2$
3	$8,00 \times 10^3$	$5,00 \times 10^3$	$1,00 \times 10^3$	$5,00 \times 10^2$
4	$6,00 \times 10^3$	$5,00 \times 10^3$	$2,50 \times 10^3$	$7,00 \times 10^2$
5	$2,50 \times 10^3$	$8,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$	0,00
6	$5,60 \times 10^3$	$2,00 \times 10^3$	$5,00 \times 10^2$	0,00
7	$3,90 \times 10^3$	$2,10 \times 10^3$	$8,50 \times 10^2$	0,00

Tabela IV.4.8: Resultados dos ensaios de biodegradação para *E. coli* - Série X.1 (Solo)

Ciclos	<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	$4,50 \times 10^3$	$1,00 \times 10^3$	0,00	0,00
2	$5,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$	0,00	0,00
3	$3,00 \times 10^3$	$2,00 \times 10^3$	$5,00 \times 10^2$	0,00
4	$1,50 \times 10^3$	$5,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$	0,00
5	0,00	0,00	0,00	0,00
6	$2,00 \times 10^2$	$5,00 \times 10^1$	0,00	0,00
7	$1,50 \times 10^2$	0,00	0,00	0,00

Tabela IV.4.9: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série X.2 (Fino do solo)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,85	21,6	6,58	21,5	6,25	21,4	6,75	21,3
2	7,65	21,7	6,08	21,5	6,39	21,7	6,8	21,2
3	7,55	25,2	6,54	25,2	6,08	25,1	6,56	24,4
4	7,55	21,9	6,35	22,2	5,79	21,7	6,34	21,6
5	7,6	22,2	5,67	24,3	5,29	23,0	6,19	22,8
6	7,87	19,1	7,16	22,8	6,26	20,9	6,1	19,9
7	7,49	22,7	6,28	24,7	5,56	23,1	6,38	24,0
8	7,45	22,8	7,78	25,1	6,26	22,5	6,46	23,0
9	7,28	20,8	7,06	21,3	6,94	20,8	6,81	21,1
10	7,34	20,2	7,44	20,2	6,98	19,8	6,81	19,8

Tabela IV.4.10: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série X.2 (Fino do solo)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	134	48,8	49,4	15,3
2	116	54,4	61,9	17,9
3	90,1	83,2	38,5	31,9
4	79,1	¹⁾	¹⁾	27,6
5	76,4	¹⁾	¹⁾	31,2
6	93,1	72,7	¹⁾	60
7	103	23,0	48,1	23,1
8	106	86,4	77,4	28,1
9	134,4	¹⁾	¹⁾	59,0
10	108	58,0	69,6	28,3

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de mediçãoTabela IV.4.11: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série X.2 (Fino do solo)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	76,5	2,68	0,0	0,443
2	89	2,06	0,088	0,473
3	74,5	1,31	0,068	0,592
4	74,9	1,1	0,136	0,666
5	74,8	< 2,0 ¹⁾	1,41	< 0,015 ¹⁾
6	67,4	0,845	0,44	0,67
7	74,2	< 2,0 ¹⁾	0,096	0,002
8	72,5	32,2	0,076	0,602
9	40,8	39,3	0,0	0,717
10	35,7	9,05	0,0	0,41

¹⁾ Valor abaixo do limite de detecçãoTabela IV.4.12: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série X.2 (Fino do solo)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,784	0,65	0,15	0,244
2	1,25	0,32	0,12	0,15
3	2,43	0,43	0,23	0,251
4	1,04	0,32	0,12	0,206
5	3,43	0,1	0,0	0,378
6	2,53	0,0	0,0	0,216
7	2,13	0,0	0,0	0,325
8	1,17	0,34	0,11	0,29
9	4,64	0,43	0,12	0,318
10	1,11	0,43	0,13	0,2

Tabela IV.4.13: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série X.2 (Fino do solo)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,8	1,12	0,54	0,22
2	5,16	4,2	2,1	2,08
3	7,84	2,1	0,98	0,187
4	15,2	8,2	2,3	0,17
5	10,5	0,6	0,3	0,206
6	3,6	2,7	2,2	2,0
7	6,2	3,2	1,8	0,6
8	7,2	2,1	0,54	0,13
9	10,2	3,2	1,2	0,67
10	8,2	3,2	0,88	0,32

Tabela IV.4.14: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes totais - Série X.2 (Fino do solo)

Ciclos	CT (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,80x10 ⁴	1)	1)	0,00
2	3,00x10 ⁴	1)	1)	0,00
3	1,80x10 ⁴	1)	1)	0,00
4	1,50x10 ⁴	1)	1)	0,00
5	1,30x10 ⁴	1)	1)	1,00x10 ²
6	1,38x10 ⁴	1)	1)	1,00x10 ²
7	1,30x10 ⁴	1)	1)	1,00x10 ²

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

Tabela IV.4.15: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes fecais - Série X.2 (Fino do solo)

Ciclos	CF (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,10x10 ⁴	1)	1)	0,00
2	1,50x10 ⁴	1)	1)	0,00
3	8,00x10 ³	1)	1)	0,00
4	6,00x10 ³	1)	1)	0,00
5	2,50x10 ³	1)	1)	0,00
6	5,60x10 ³	1)	1)	0,00
7	3,90x10 ³	1)	1)	0,00

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

Tabela IV.4.16: Resultados dos ensaios de biodegradação para *E. coli* - Série X.2 (Fino do solo)

Ciclos	<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,50x10 ³	¹⁾	¹⁾	0,00
2	5,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
3	3,00x10 ³	¹⁾	¹⁾	0,00
4	1,50x10 ³	¹⁾	¹⁾	0,00
5	0,00	¹⁾	¹⁾	0,00
6	2,00x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00
7	1,50x10 ²	¹⁾	¹⁾	0,00

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

Tabela IV.4.17: Resultados dos ensaios de biodegradação para pH e temperatura - Série X.3 (Areia)

Ciclos	TE (afluente)		P1		P2		BE (efluente)	
	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)	pH	Temp. (°C)
1	7,85	21,6	7,74	21,7	7,35	21,4	7,47	21,3
2	7,65	21,7	7,64	21,7	7,62	21,8	7,45	21,4
3	7,55	25,2	7,78	24,8	7,57	25,0	7,84	24,7
4	7,55	21,9	7,74	21,9	7,47	21,9	7,81	21,7
5	7,6	22,2	7,7	20,4	7,23	20,7	7,77	20,9
6	7,87	19,1	7,68	20,0	7,19	19,5	7,76	19,6
7	7,49	22,7	7,38	21,8	7,12	21,8	7,59	22,3
8	7,45	22,8	7,49	22,1	7,26	22,1	7,62	22,3
9	7,28	20,8	7,32	21,0	7,12	21,1	7,41	20,8
10	7,34	20,2	7,31	20,3	7,18	20,6	7,36	20,1

Tabela IV.4.18: Resultados dos ensaios de biodegradação para CQO - Série X.3 (Areia)

Ciclos	CQO (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	134	101	82,4	60
2	116	106	118	116
3	90,1	83,6	¹⁾	68,9
4	79,1	73,9	¹⁾	80,7
5	76,4	¹⁾	¹⁾	¹⁾
6	93,1	¹⁾	¹⁾	¹⁾
7	103	¹⁾	¹⁾	88,4
8	106	¹⁾	¹⁾	59,1
9	134,4	130,8	109,2	51,6
10	108	55,6	46,8	50,6

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.4.19: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NH₄ - Série X.3 (Areia)

Ciclos	N-NH ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	76,5	72,8	72,2	35,0
2	89	80,7	76,6	74,0
3	74,5	55,5	62,5	56,4
4	74,9	68,3	56,9	64,1
5	74,8	38,7	48,7	44,1
6	67,4	43,2	33,4	67,4
7	74,2	43,3	41,9	52,9
8	72,5	59,4	56,8	55,4
9	40,8	¹⁾	¹⁾	43,8
10	35,7	35,6	40,9	44,8

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de mediçãoTabela IV.4.20: Resultados dos ensaios de biodegradação para N-NO₃ - Série X.3 (Areia)

Ciclos	N-NO ₃ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	1,784	1,88	0,88	0,654
2	1,25	1,18	0,82	0,426
3	2,43	1,23	0,98	0,52
4	1,04	1,12	0,82	0,429
5	3,43	2,5	2,1	1,72
6	2,53	2,2	2,2	2,02
7	2,13	4,3	5,1	4,94
8	1,17	2,23	3,21	3,63
9	4,64	2,13	1,45	1,18
10	1,11	1,24	1,28	0,602

Tabela IV.4.21: Resultados dos ensaios de biodegradação para P-PO₄ - Série X.3 (Areia)

Ciclos	P-PO ₄ (mg/L)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	4,8	¹⁾	¹⁾	4,37
2	5,16	5,8	5,5	5,02
3	7,84	6,5	5,4	4,26
4	15,2	10,2	10,1	7,34
5	10,5	2,3	2,2	2,02
6	3,6	4,1	3,2	3,6
7	6,2	6,1	6,5	6,0
8	7,2	6,8	5,5	6,4
9	10,2	8,4	8,8	6,2
10	8,2	7,3	7,1	8,2

¹⁾ Valor não apresentado devido a erro de medição

Tabela IV.4.22: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes totais - Série X.3 (Areia)

Ciclos	CT (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	$1,80 \times 10^4$	$1,50 \times 10^4$	$1,20 \times 10^4$	$1,50 \times 10^4$
2	$3,00 \times 10^4$	$2,50 \times 10^4$	$2,20 \times 10^4$	$2,00 \times 10^4$
3	$1,80 \times 10^4$	$2,00 \times 10^4$	$1,50 \times 10^4$	$1,00 \times 10^4$
4	$1,50 \times 10^4$	$9,00 \times 10^3$	$1,10 \times 10^4$	$1,20 \times 10^4$
5	$1,30 \times 10^4$	$1,00 \times 10^4$	$1,10 \times 10^4$	$1,20 \times 10^4$
6	$1,38 \times 10^4$	$1,00 \times 10^4$	$9,00 \times 10^3$	$8,20 \times 10^3$
7	$1,30 \times 10^4$	$1,05 \times 10^4$	$1,23 \times 10^4$	$1,12 \times 10^4$

¹⁾ Sem amostra suficiente (100 mL) para realização do ensaio

Tabela IV.4.23: Resultados dos ensaios de biodegradação para coliformes fecais - Série X.3 (Areia)

Ciclos	CF (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	$1,10 \times 10^4$	$1,00 \times 10^4$	$1,10 \times 10^4$	$1,00 \times 10^4$
2	$1,50 \times 10^4$	$1,80 \times 10^4$	$1,20 \times 10^4$	$6,00 \times 10^3$
3	$8,00 \times 10^3$	$6,00 \times 10^3$	$5,00 \times 10^3$	$1,00 \times 10^3$
4	$6,00 \times 10^3$	$7,00 \times 10^3$	$5,00 \times 10^3$	$4,50 \times 10^3$
5	$2,50 \times 10^3$	$2,20 \times 10^3$	$2,50 \times 10^3$	$2,00 \times 10^3$
6	$5,60 \times 10^3$	$3,50 \times 10^3$	$4,00 \times 10^3$	$3,00 \times 10^3$
7	$3,90 \times 10^3$	$3,10 \times 10^3$	$2,60 \times 10^3$	$2,50 \times 10^3$

Tabela IV.4.24: Resultados dos ensaios de biodegradação para *E. coli* - Série X.3 (Areia)

Ciclos	<i>E. coli</i> (NMP/100 mL)			
	TE (afluente)	P1	P2	BE (efluente)
1	$4,50 \times 10^3$	$4,00 \times 10^3$	$4,50 \times 10^3$	$4,00 \times 10^3$
2	$5,00 \times 10^2$	$3,00 \times 10^2$	$5,00 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$
3	$3,00 \times 10^3$	$2,00 \times 10^3$	$2,50 \times 10^3$	$3,00 \times 10^3$
4	$1,50 \times 10^3$	$1,20 \times 10^3$	$1,00 \times 10^3$	$1,20 \times 10^3$
5	0,00	0,00	0,00	0,00
6	$2,00 \times 10^2$	$1,50 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$	$1,20 \times 10^3$
7	$1,50 \times 10^2$	$1,00 \times 10^2$	$1,20 \times 10^2$	$8,00 \times 10^1$

Anexo V: Resultados dos ensaios de caracterização dos materiais de enchimento após utilização nos ensaios em *batch* e em coluna (Fase experimental XII)

V.1. Material resultante dos ensaios em coluna e em *batch* (EDS)

Tabela V.1.1: Composição química (% de óxidos) do solo, após ensaios em descontínuo

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Amostra inicial	0,00	33,17	58,63	4,23	0,00	3,96
TE - P1	0,91	32,31	57,92	4,40	0,00	4,46
P1 - P2	1,42	25,06	65,76	5,71	0,00	2,05
P2 - Areia	2,16	23,74	65,90	5,71	0,00	2,49
Areia - BE	0,00	14,63	78,58	4,94	0,00	1,85

Tabela V.1.2: Composição química (% mássica) do solo, após ensaios em descontínuo

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Amostra inicial	68,54	0,00	11,17	16,42	2,18	1,70
TE - P1	63,85	0,54	12,64	18,19	2,58	2,19
P1 - P2	56,84	0,98	11,49	25,58	3,90	1,22
P2 - Areia	60,00	1,62	10,20	23,30	3,54	1,34
Areia - BE	62,90	0,00	5,89	27,12	3,10	1,00

Tabela V.1.3: Composição química (% de óxidos) do solo, após ensaios em contínuo

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Amostra inicial	0,00	33,17	58,63	4,23	0,00	3,96
TE - P1	1,82	25,61	64,63	5,81	0,00	2,13
P1 - P2	1,29	26,47	63,83	5,63	0,00	2,77
P2 - Areia	0,66	25,60	65,40	5,94	0,00	2,40
Areia - BE	0,00	12,00	81,66	4,82	0,00	1,52

Tabela V.1.4: Composição química (% mássica) do solo, após ensaios em contínuo

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Amostra inicial	68,54	0,00	11,17	16,42	2,18	1,70
TE - P1	52,86	1,38	12,60	27,55	4,26	1,35
P1 - P2	57,08	0,77	11,94	24,61	3,96	1,63
P2 - Areia	59,61	0,42	10,94	23,83	3,85	1,34
Areia - BE	57,29	0,00	5,53	32,79	3,45	0,94

Tabela V.1.5: Composição química (% de óxidos) do fino do solo, após ensaios em descontínuo

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Amostra inicial	0,00	31,76	60,44	3,81	0,00	4,00
TE - P1	2,41	31,35	60,07	2,95	0,00	3,22
P1 - P2	0,00	31,69	59,44	4,33	0,00	4,54
P2 - Areia	1,71	30,73	57,79	3,83	0,00	5,94
Areia - BE	0,00	10,57	85,20	4,23	0,00	0,00

Tabela V.1.6: Composição química (% mássica) do fino do solo, após ensaios em descontínuo

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Amostra inicial	67,28	0,00	11,38	17,44	2,04	1,85
TE - P1	57,35	1,80	14,10	22,93	1,99	1,82
P1 - P2	66,71	0,00	11,43	17,40	2,34	2,12
P2 - Areia	62,92	0,94	12,18	18,71	2,25	3,01
Areia - BE	61,27	0,00	4,54	31,43	2,76	0,00

Tabela V.1.7: Composição química (% de óxidos) do fino do solo, após ensaios em contínuo

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Amostra inicial	1,26	30,97	60,12	3,61	0,00	4,05
TE - P1	1,17	31,57	59,26	3,81	0,00	4,19
P1 - P2	1,09	32,04	59,37	3,91	0,00	3,59
P2 - Areia	1,40	32,08	59,88	3,53	0,00	3,11
Areia - BE	0,67	11,03	83,29	3,69	0,00	1,31

Tabela V.1.8: Composição química (% mássica) do fino do solo, após ensaios em contínuo

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Amostra inicial	61,61	0,72	12,70	20,57	2,27	2,13
TE - P1	60,40	0,69	13,27	20,93	2,42	2,30
P1 - P2	61,10	0,69	13,37	20,49	2,43	1,93
P2 - Areia	59,48	0,88	13,84	21,78	2,28	1,74
Areia - BE	58,62	0,39	5,05	32,59	2,56	0,78

Tabela V.1.9: Composição química (% de óxidos) da areia, após ensaios em descontínuo

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Amostra inicial	0,00	7,99	86,44	4,02	0,00	1,54
TE - P1	0,00	7,77	88,30	3,93	0,00	0,00
P1 - P2	0,00	8,54	85,98	3,99	0,00	1,48
P2 - BE	1,73	8,67	84,14	3,84	0,00	1,62

Tabela V.1.10: Composição química (% mássica) da areia, após ensaios em descontínuo

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Amostra inicial	62,73	0,00	3,27	30,65	2,53	0,82
TE - P1	58,75	0,00	3,54	34,92	2,79	0,00
P1 - P2	60,40	0,00	3,73	32,36	2,67	0,84
P2 - BE	51,61	2,35	4,78	37,49	2,81	0,96

Tabela V.1.11: Composição química (% de óxidos) da areia, após ensaios em contínuo

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Amostra inicial	0,00	7,99	86,44	4,02	0,00	1,54
TE - P1	0,00	7,54	88,89	3,57	0,00	0,00
P1 - P2	0,85	8,32	85,39	3,89	0,00	1,56
P2 - BE	0,00	7,58	88,40	4,01	0,00	0,00

Tabela V.1.12: Composição química (% mássica) da areia, após ensaios em contínuo

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Amostra inicial	62,73	0,00	3,27	30,65	2,53	0,82
TE - P1	58,75	0,00	3,54	34,92	2,79	0,00
P1 - P2	60,40	0,00	3,73	32,36	2,67	0,84
P2 - BE	51,61	2,35	4,78	37,49	2,81	0,96

Tabela V.1.13: Composição química (% de óxidos) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Cr

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Cr (0 mg/L)	0,00	31,76	60,44	3,81	0,00	4,00
Cr (1 mg/L)	0,00	32,01	59,84	4,16	0,00	3,99
Cr (2,5 mg/L)	0,00	31,31	60,48	3,95	0,00	4,26
Cr (5 mg/L)	1,01	31,31	59,19	4,24	0,00	4,25
Cr (7,5 mg/L)	0,00	30,25	61,52	4,59	0,00	3,64
Cr (10 mg/L)	0,00	31,01	60,54	4,23	0,00	4,22

Tabela V.1.14: Composição química (% mássica) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Cr

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Cr (0 mg/L)	67,28	0,00	11,38	17,44	2,04	1,85
Cr (1 mg/L)	67,01	0,00	11,31	17,63	2,25	1,80
Cr (2,5 mg/L)	67,14	0,00	11,15	17,62	2,13	1,96
Cr (5 mg/L)	66,67	0,49	11,20	17,39	2,30	1,95
Cr (7,5 mg/L)	65,75	0,00	11,23	18,75	2,58	1,70
Cr (10 mg/L)	67,24	0,00	10,97	17,66	2,24	1,90

Tabela V.1.15: Composição química (% de óxidos) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Cu

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Cu (0 mg/L)	0,00	31,76	60,44	3,81	0,00	4,00
Cu (1 mg/L)	1,03	33,28	59,33	3,67	0,00	2,70
Cu (2,5 mg/L)	3,11	30,67	60,74	3,33	0,00	2,15
Cu (5 mg/L)	0,00	29,65	61,55	4,62	0,00	4,17
Cu (7,5 mg/L)	1,06	32,04	58,48	4,35	0,00	4,06
Cu (10 mg/L)	0,70	31,49	58,50	4,43	0,00	4,89

Tabela V.1.16: Composição química (% mássica) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Cu

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Cu (0 mg/L)	67,28	0,00	11,38	17,44	2,04	1,85
Cu (1 mg/L)	69,23	0,45	10,84	16,44	1,86	1,17
Cu (2,5 mg/L)	57,65	1,96	13,93	22,88	2,29	1,29
Cu (5 mg/L)	67,03	0,00	10,56	17,93	2,51	1,97
Cu (7,5 mg/L)	63,81	0,60	12,35	18,69	2,54	2,01
Cu (10 mg/L)	66,22	0,35	11,35	17,29	2,40	2,38

Tabela V.1.17: Composição química (% de óxidos) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Ni

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Ni (0 mg/L)	0,00	31,76	60,44	3,81	0,00	4,00
Ni (1 mg/L)	0,87	31,62	60,00	4,25	0,00	3,27
Ni (2,5 mg/L)	1,13	30,22	59,92	4,07	0,00	4,66
Ni (5 mg/L)	0,00	30,64	60,35	4,41	0,00	4,60
Ni (7,5 mg/L)	0,00	29,83	61,45	4,39	0,00	4,33
Ni (10 mg/L)	0,00	30,20	62,04	4,00	0,00	3,77

Tabela V.1.18: Composição química (% mássica) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Ni

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Ni (0 mg/L)	67,28	0,00	11,38	17,44	2,04	1,85
Ni (1 mg/L)	66,38	0,43	11,21	18,11	2,27	1,59
Ni (2,5 mg/L)	60,13	1,55	12,75	20,99	2,35	2,24
Ni (5 mg/L)	66,20	0,00	11,26	17,97	2,42	2,16
Ni (7,5 mg/L)	65,76	0,76	10,99	18,33	2,27	1,90
Ni (10 mg/L)	61,98	0,00	12,61	21,01	2,42	1,98

Tabela V.1.19: Composição química (% de óxidos) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Pb

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Pb (0 mg/L)	0,00	31,76	60,44	3,81	0,00	4,00
Pb (1 mg/L)	1,56	27,04	63,22	4,13	0,00	4,05
Pb (2,5 mg/L)	1,01	29,81	60,88	4,37	0,00	3,94
Pb (5 mg/L)	0,88	29,64	60,93	4,86	0,00	3,69
Pb (7,5 mg/L)	0,00	29,77	61,00	4,61	0,00	4,62
Pb (10 mg/L)	0,72	30,71	59,45	4,03	0,00	5,09

Tabela V.1.20: Composição química (% mássica) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Pb

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Pb (0 mg/L)	67,28	0,00	11,38	17,44	2,04	1,85
Pb (1 mg/L)	59,20	1,63	11,44	22,76	2,51	2,11
Pb (2,5 mg/L)	64,01	0,57	11,,95	19,42	2,54	1,97
Pb (5 mg/L)	65,67	0,43	10,99	18,36	2,78	1,78
Pb (7,5 mg/L)	66,00	0,00	10,99	18,29	2,55	2,17
Pb (10 mg/L)	61,41	0,95	12,65	20,20	2,33	2,46

Tabela V.1.21: Composição química (% de óxidos) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Zn

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
Zn (0 mg/L)	0,00	31,76	60,44	3,81	0,00	4,00
Zn (1 mg/L)	0,71	29,64	61,07	4,57	0,00	4,01
Zn (2,5 mg/L)	0,96	25,29	64,53	5,32	0,00	3,91
Zn (5 mg/L)	0,90	29,55	59,57	5,57	0,00	4,41
Zn (7,5 mg/L)	1,34	31,14	60,26	4,01	0,00	3,25
Zn (10 mg/L)	0,00	30,18	60,61	4,83	0,00	4,37

Tabela V.1.22: Composição química (% mássica) do fino do solo, após ensaios em *batch* com Zn

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
Zn (0 mg/L)	67,28	0,00	11,38	17,44	2,04	1,85
Zn (1 mg/L)	68,25	0,79	10,21	16,92	2,20	1,32
Zn (2,5 mg/L)	61,94	1,27	10,39	21,56	2,99	1,84
Zn (5 mg/L)	65,39	0,45	10,83	18,15	3,08	2,10
Zn (7,5 mg/L)	65,00	0,70	11,67	18,77	2,27	1,59
Zn (10 mg/L)	68,10	0,00	10,42	17,08	2,49	1,92

Tabela V.1.23: Composição química (% de óxidos) do fino do solo, após ensaios em *batch* com P-PO₄

Materiais	Análise em Óxidos (%)					
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
P-PO ₄ (0 mg/L)	0,00	31,76	60,44	3,81	0,00	4,00
P-PO ₄ (2 mg/L)	1,26	29,99	60,74	4,39	0,00	3,62
P-PO ₄ (5 mg/L)	1,71	28,16	61,56	4,32	0,00	4,25
P-PO ₄ (10 mg/L)	0,00	30,16	61,30	4,78	0,00	3,76
P-PO ₄ (15 mg/L)	1,65	29,08	60,38	4,46	0,00	4,43
P-PO ₄ (20 mg/L)	0,00	29,36	60,54	5,62	0,00	4,48

Tabela V.1.24: Composição química (% mássica) do fino do solo, após ensaios em *batch* com P-PO₄

Materiais	Análise elementar (% mássica)					
	O	Na	Al	Si	K	Fe
P-PO ₄ (0 mg/L)	67,28	0,00	11,38	17,44	2,04	1,85
P-PO ₄ (2 mg/L)	61,50	0,99	12,40	20,59	2,67	1,84
P-PO ₄ (5 mg/L)	58,46	1,93	12,38	22,48	2,60	2,14
P-PO ₄ (10 mg/L)	62,32	0,00	12,32	20,40	2,98	1,97
P-PO ₄ (15 mg/L)	58,83	1,45	12,65	21,96	2,76	2,35
P-PO ₄ (20 mg/L)	66,00	0,00	10,73	18,06	3,09	2,11

V.2. Material resultante dos ensaios em coluna e em *batch* (DRX)

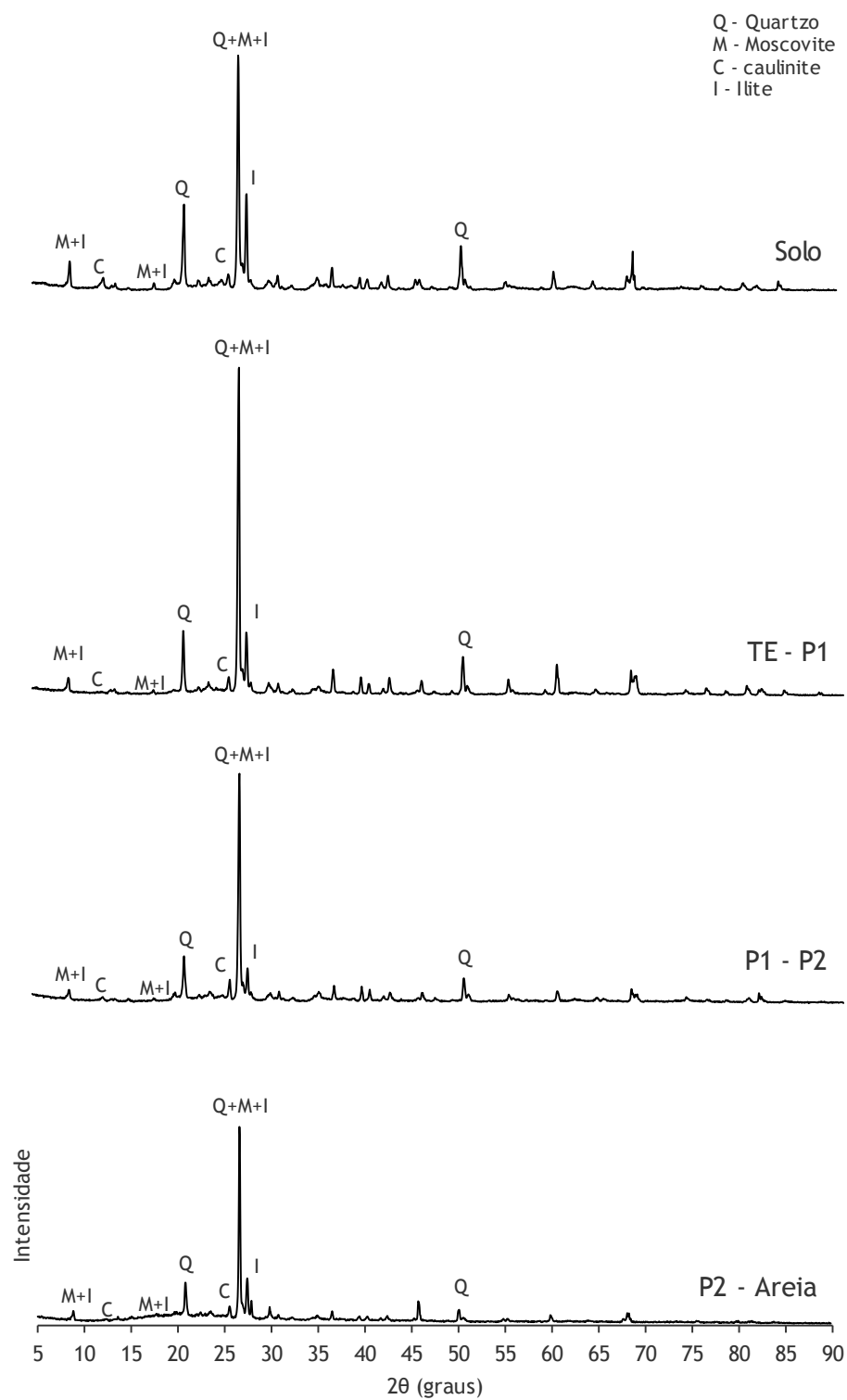


Figura V.2.1: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de solo e após os ensaios em coluna, em descontínuo (Ensaio XII.1.5)

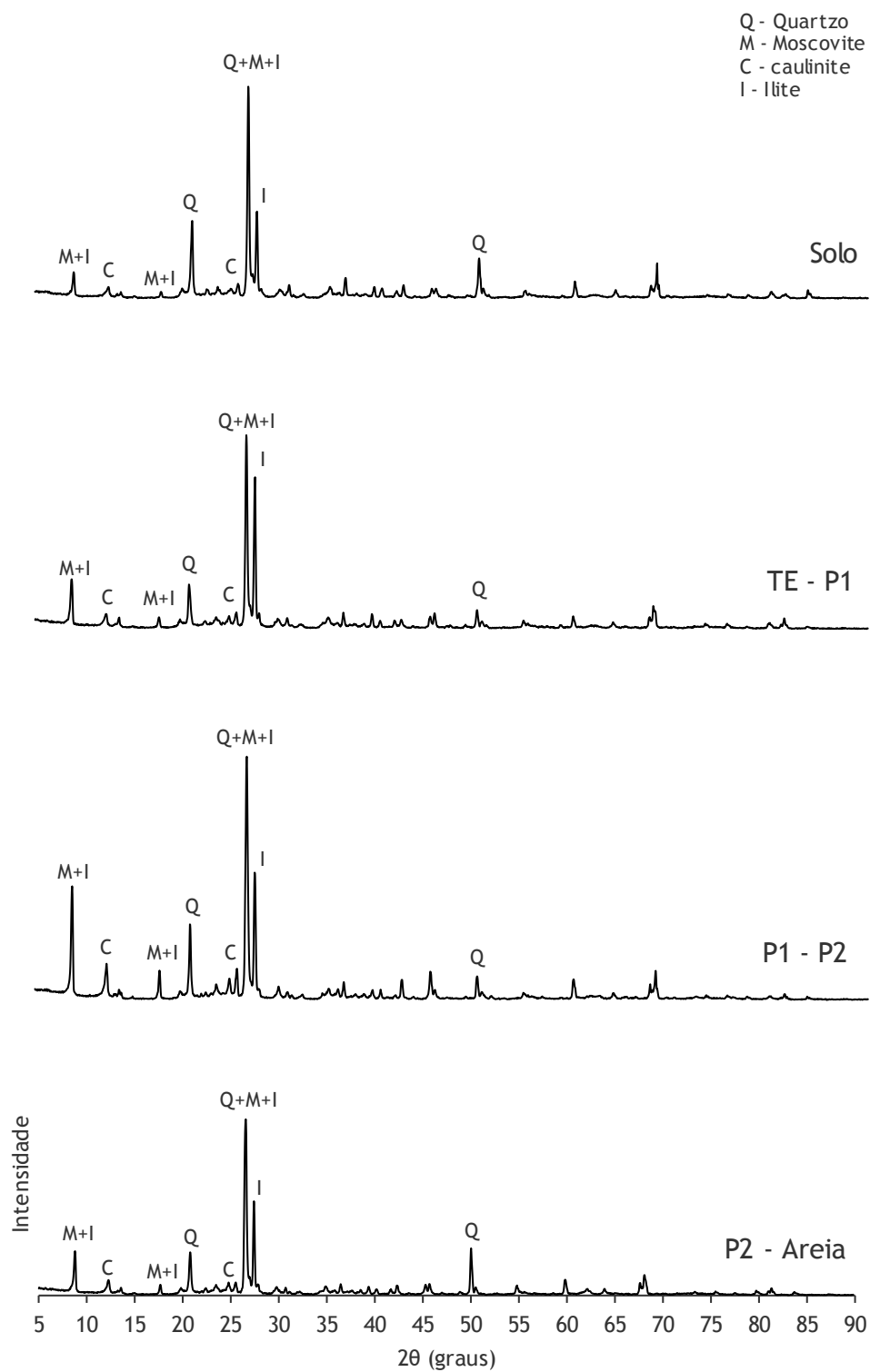


Figura V.2.2: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de solo e após os ensaios em coluna, em contínuo (Ensaio XII.1.5)

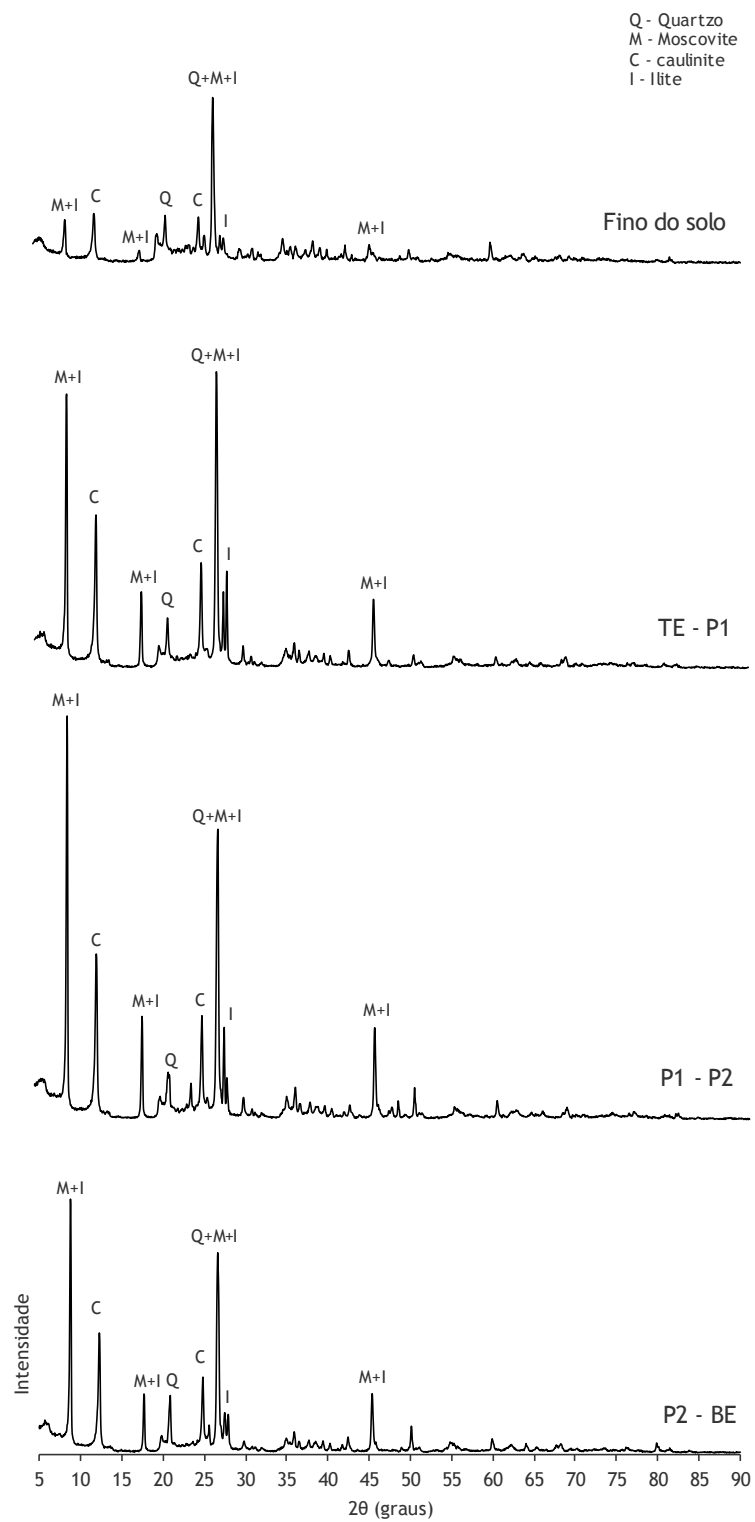


Figura V.2.3: Difratogramas de raios-X da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em coluna, em descontinuo (Ensaio XII.2.5)

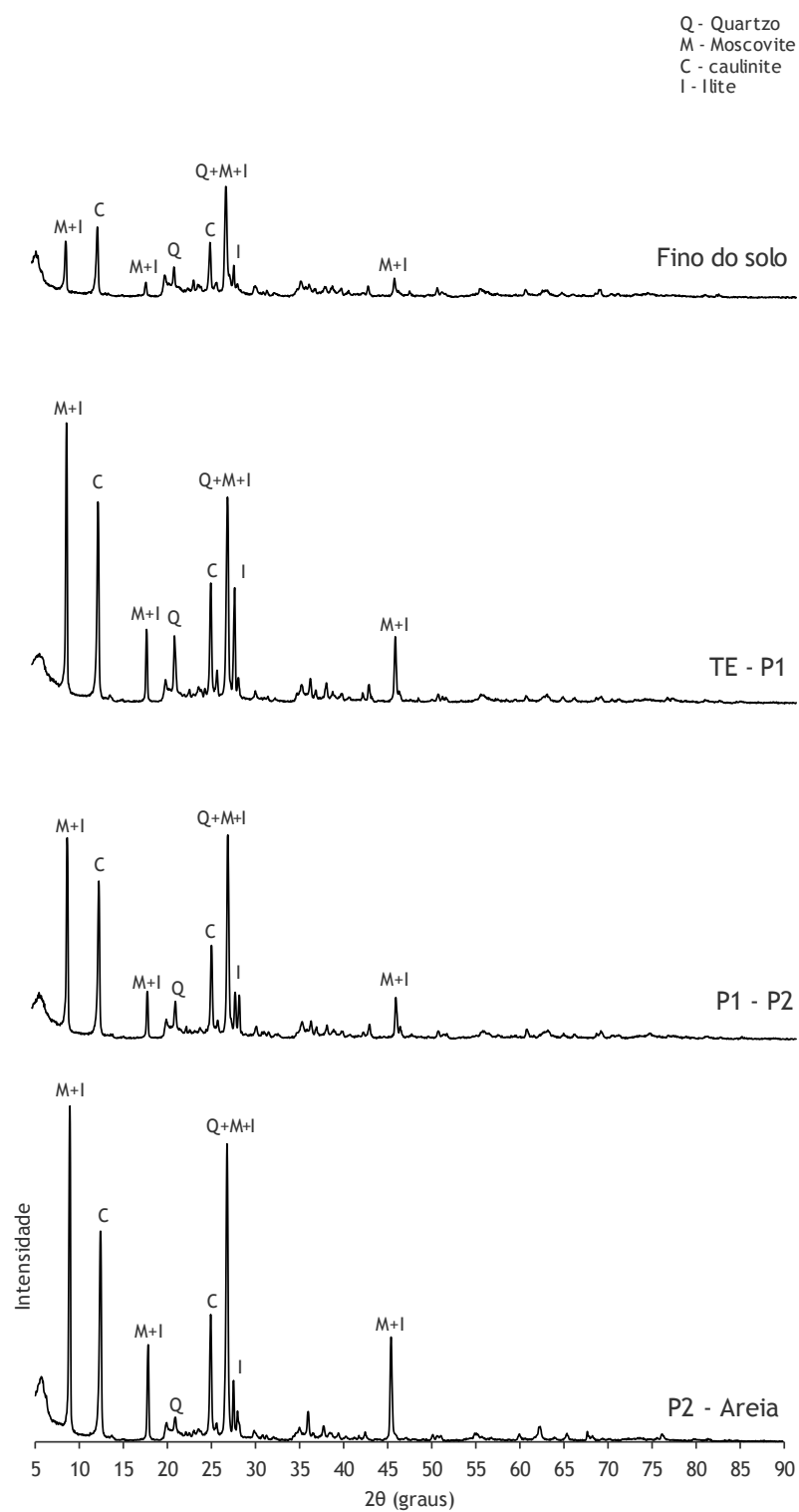


Figura V.2.4: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em coluna, em contínuo (Ensaio XII.2.5)

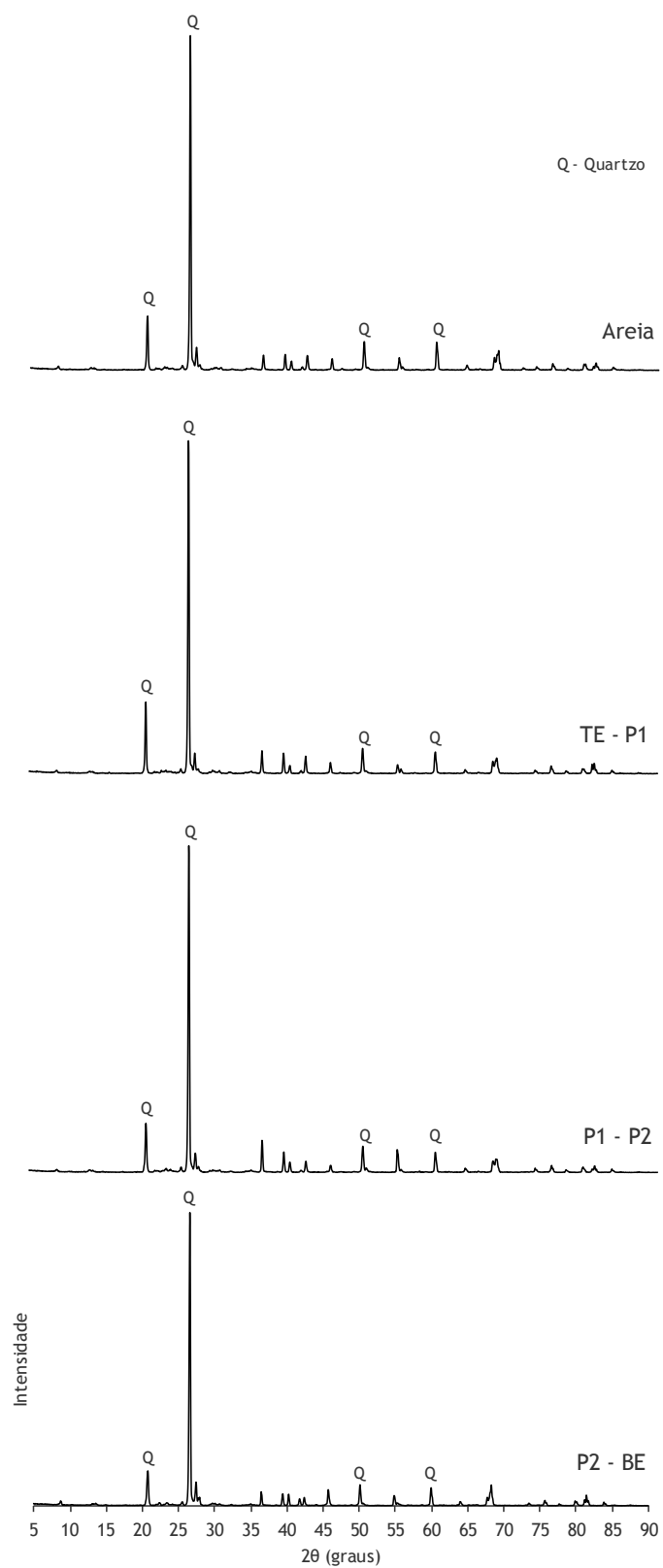


Figura V.2.5: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de areia e após os ensaios em coluna, em descontinuo (Ensaio XII.3.5)

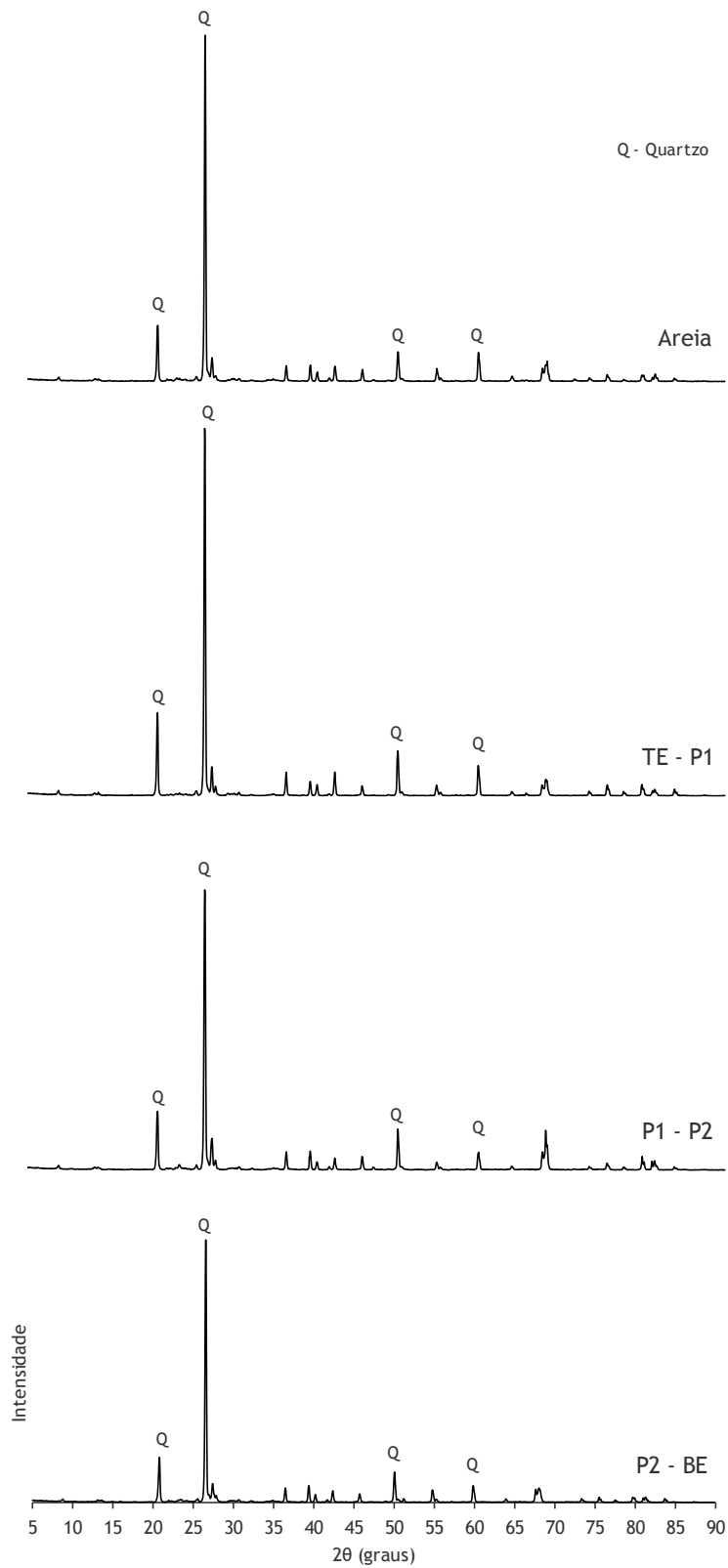


Figura V.2.6: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de areia e após os ensaios em coluna, em contínuo (Ensaio XII.3.5)

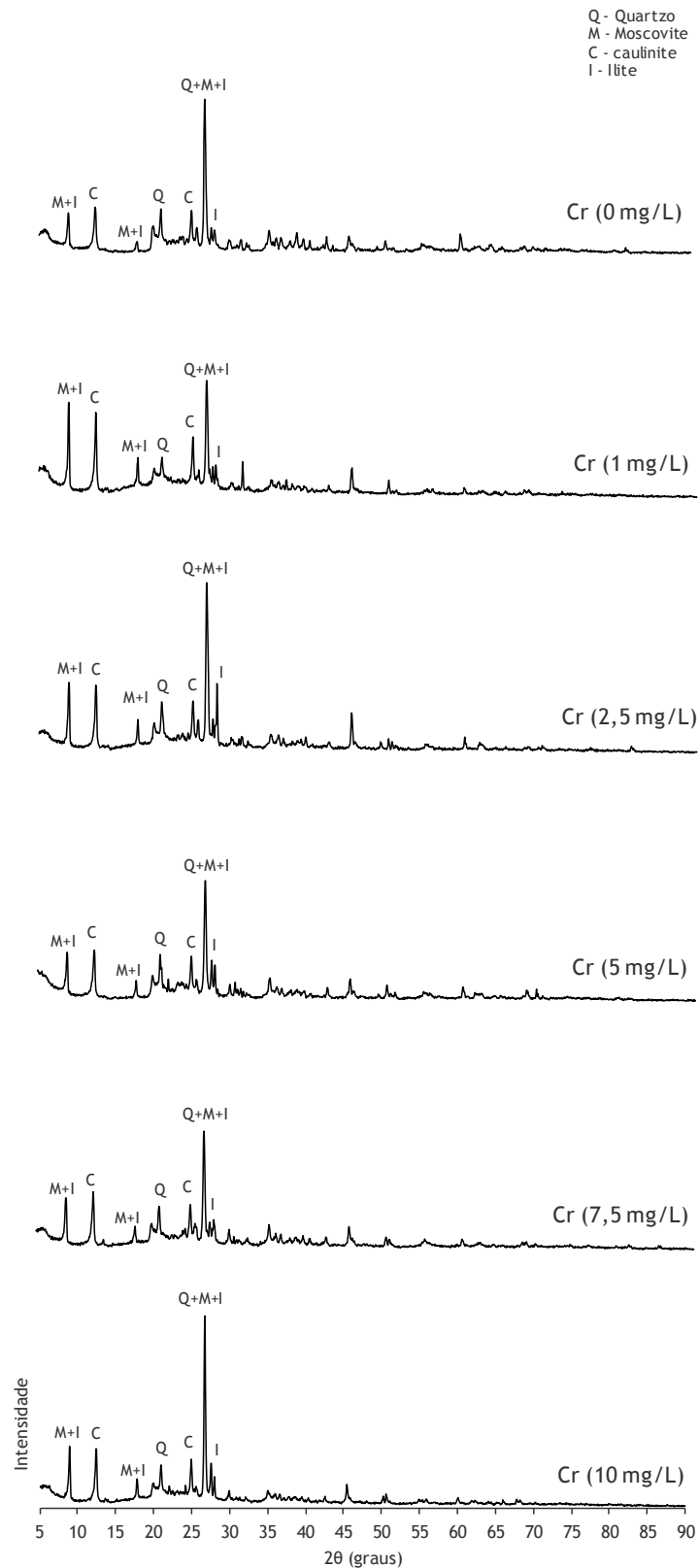


Figura V.2.7: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Cr (Ensaio XII.2.5)

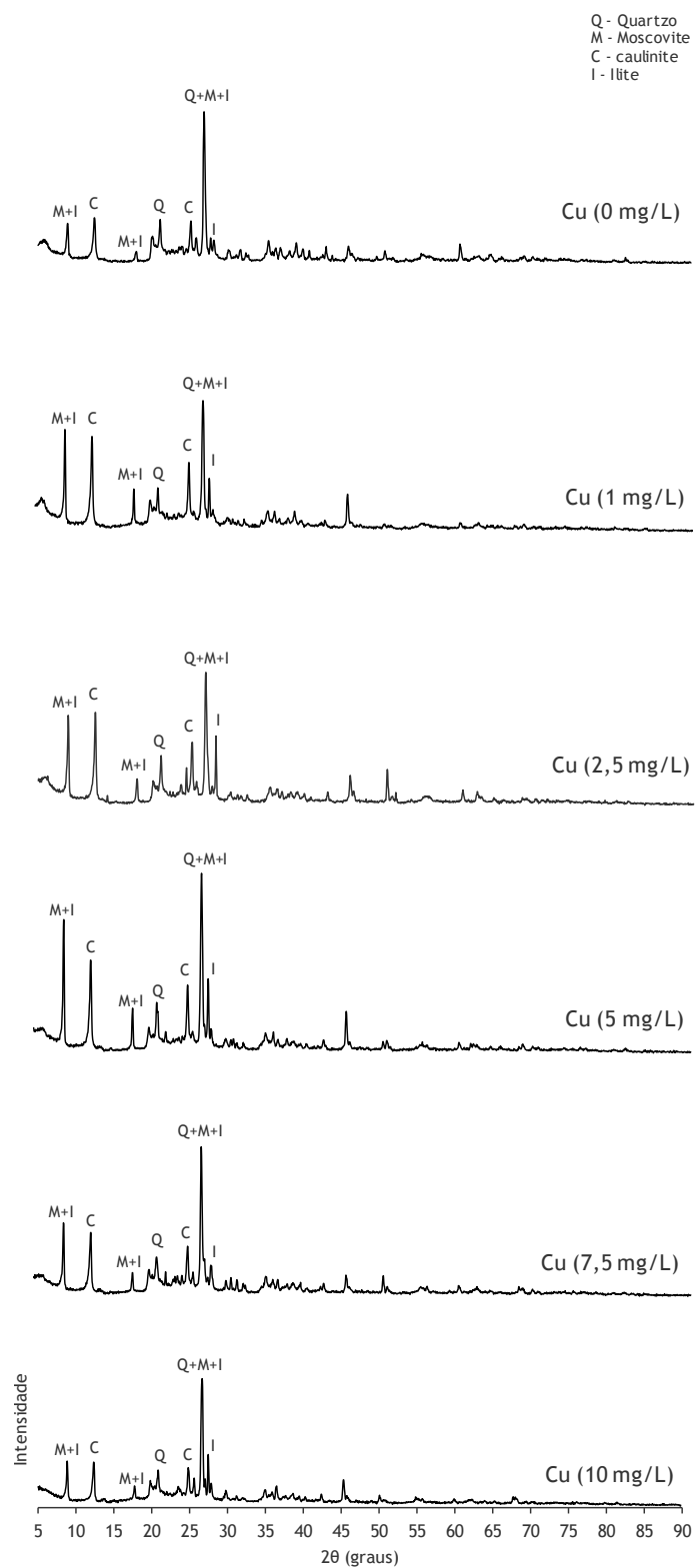


Figura V.2.8: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Cu (Ensaio XII.2.5)

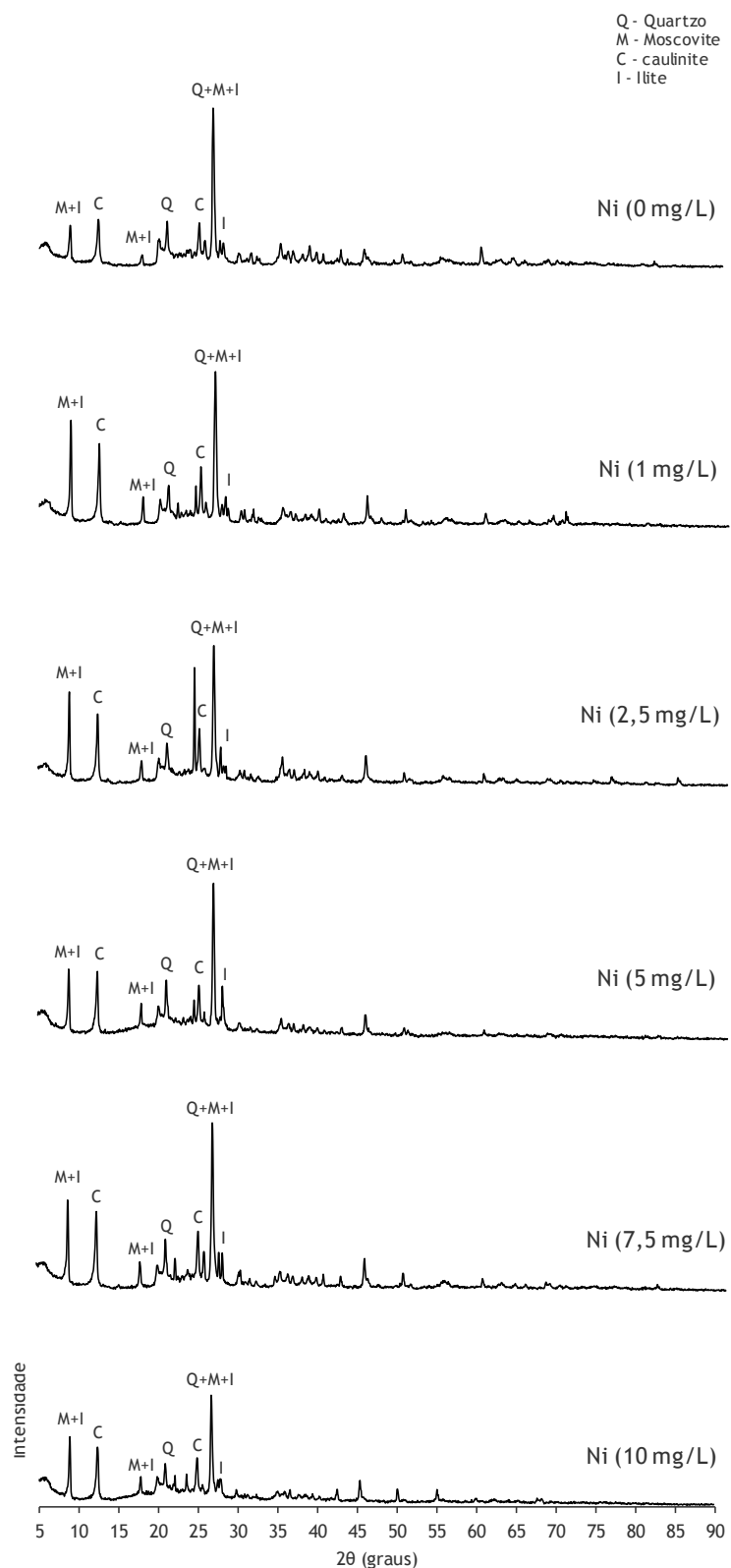


Figura V.2.9: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Ni (Ensaio XII.2.5)

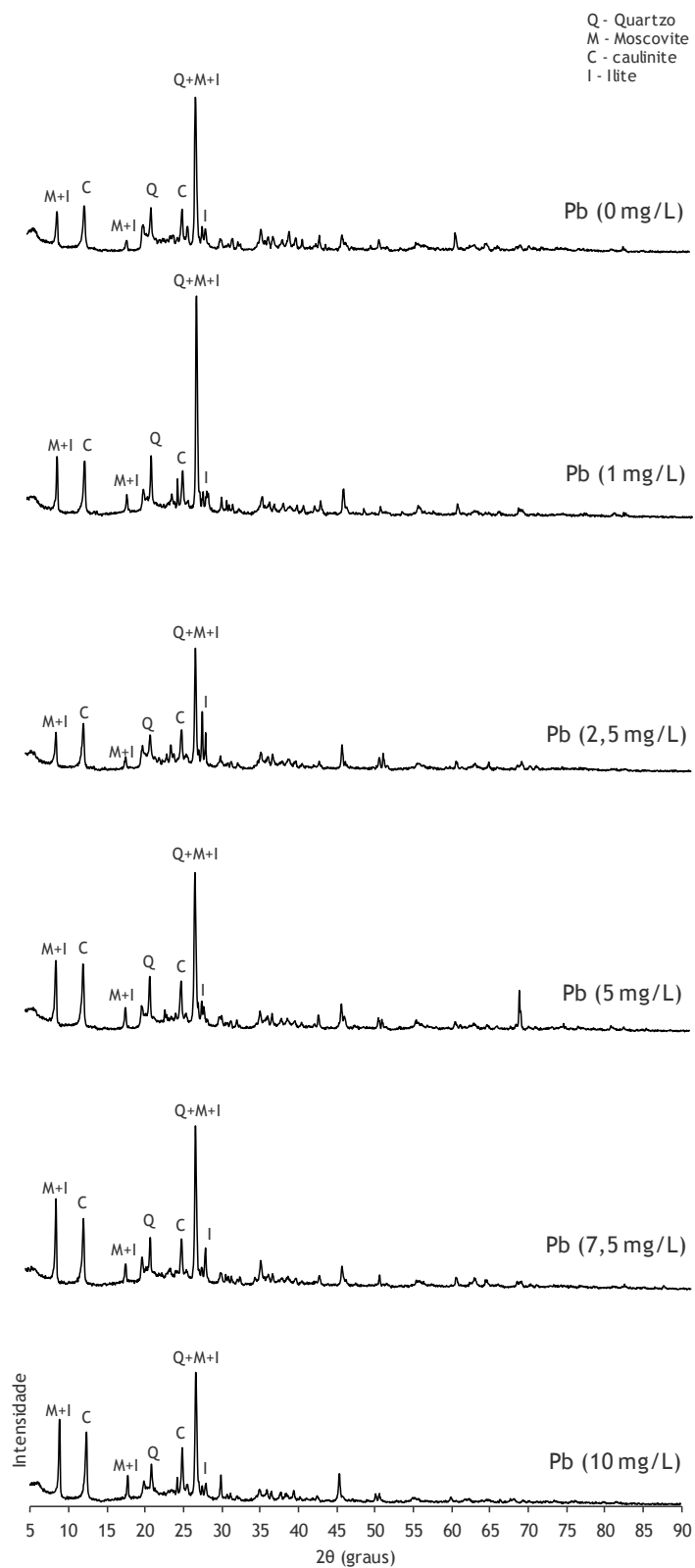


Figura V.2.10: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Pb (Ensaio XII.2.5)

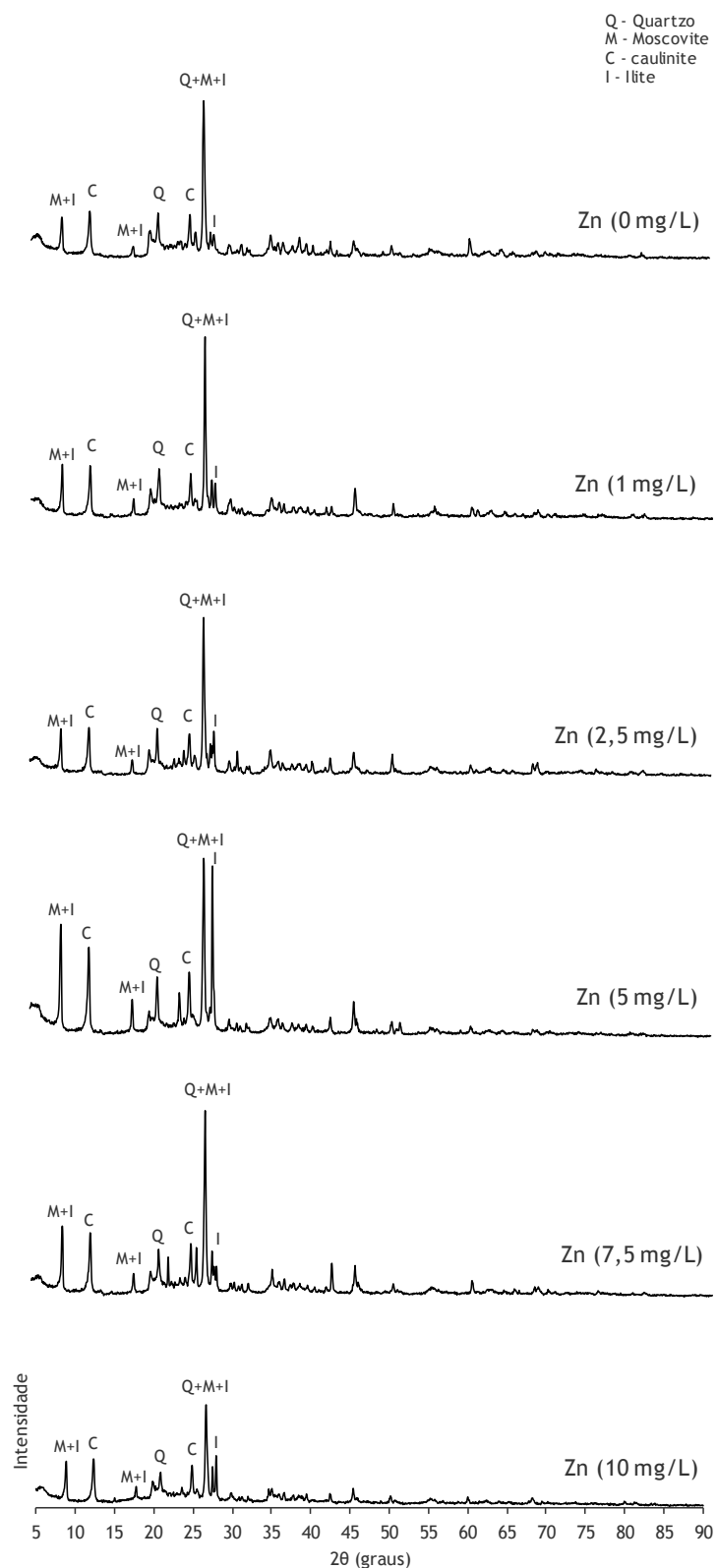


Figura V.2.11: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Zn (Ensaio XII.2.5)

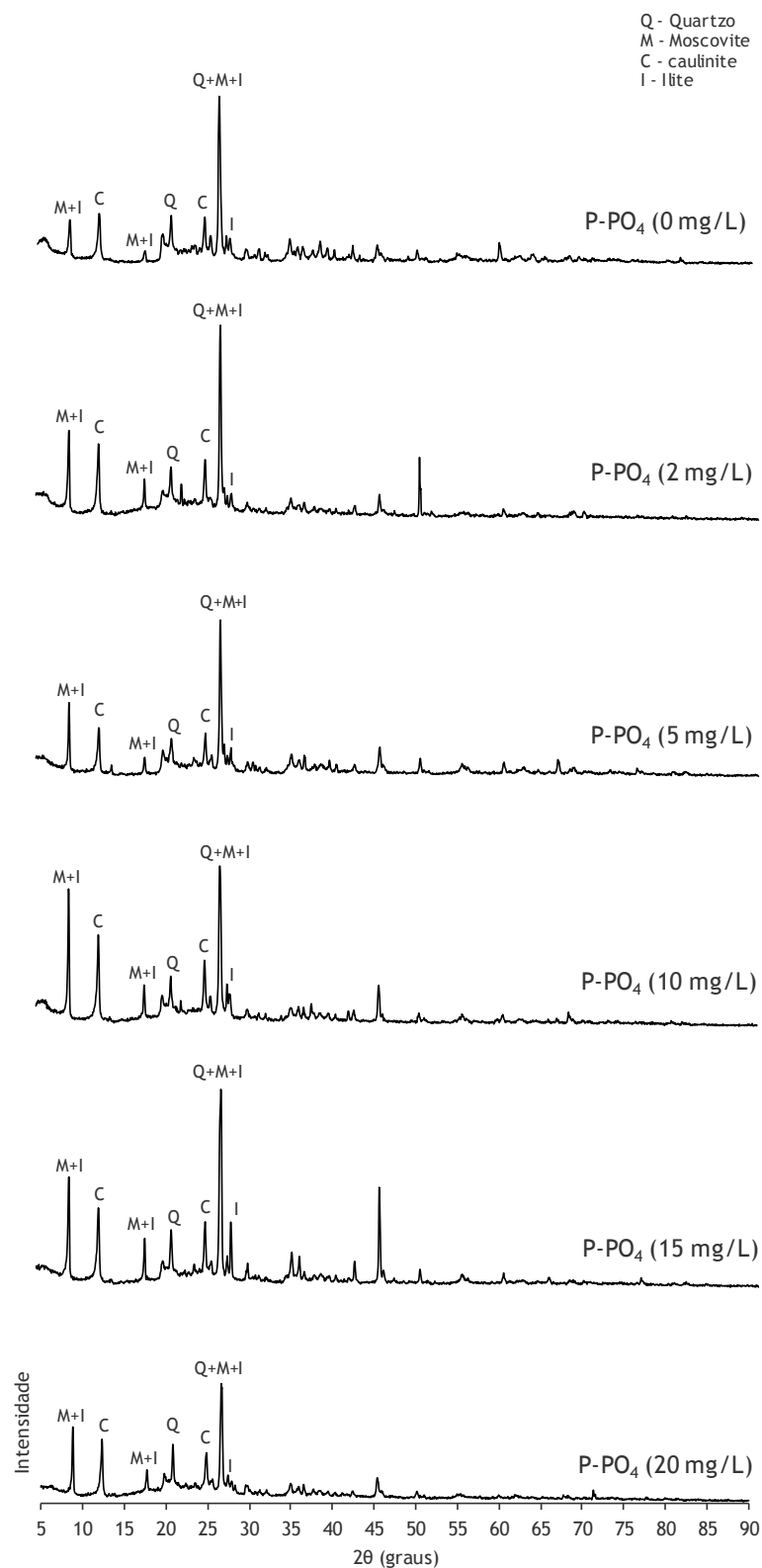


Figura V.2.12: Difractogramas de raios-X da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com $P-PO_4$ (Ensaio XII.2.5)

V.3. Material resultante dos ensaios em coluna e em *batch* (FTIR)

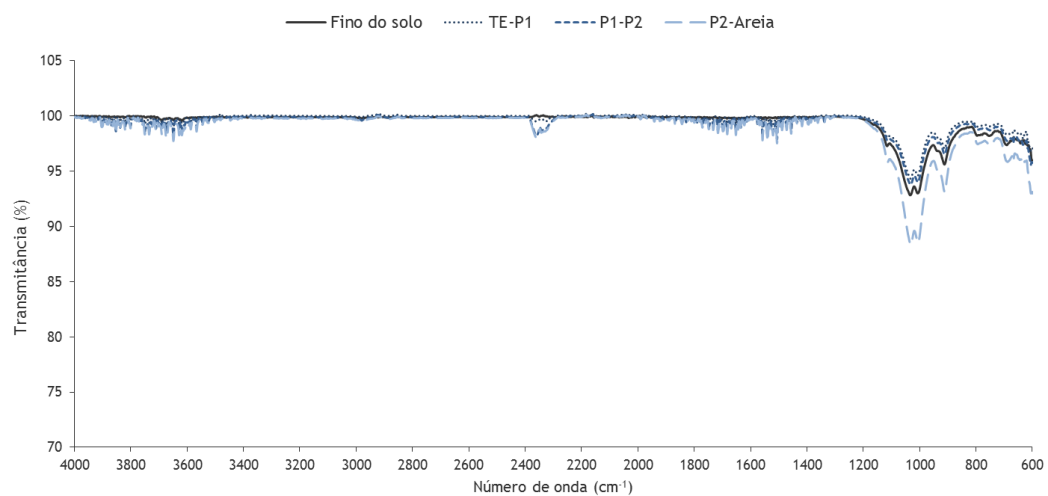


Figura V.3.1: Espectros de FTIR da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em coluna, em descontinuo (Ensaio XII.2.7)

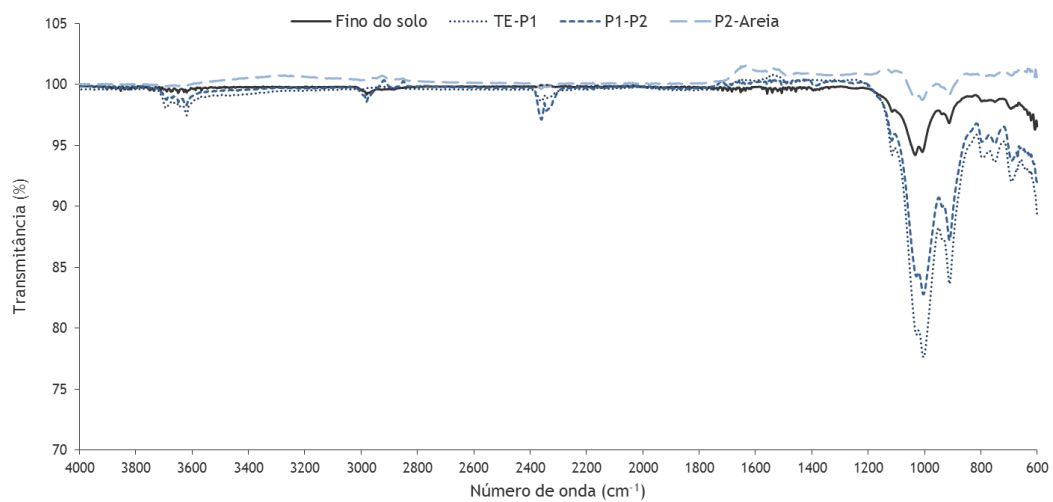


Figura V.3.2: Espectros de FTIR da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em coluna, em contínuo (Ensaio XII.2.7)

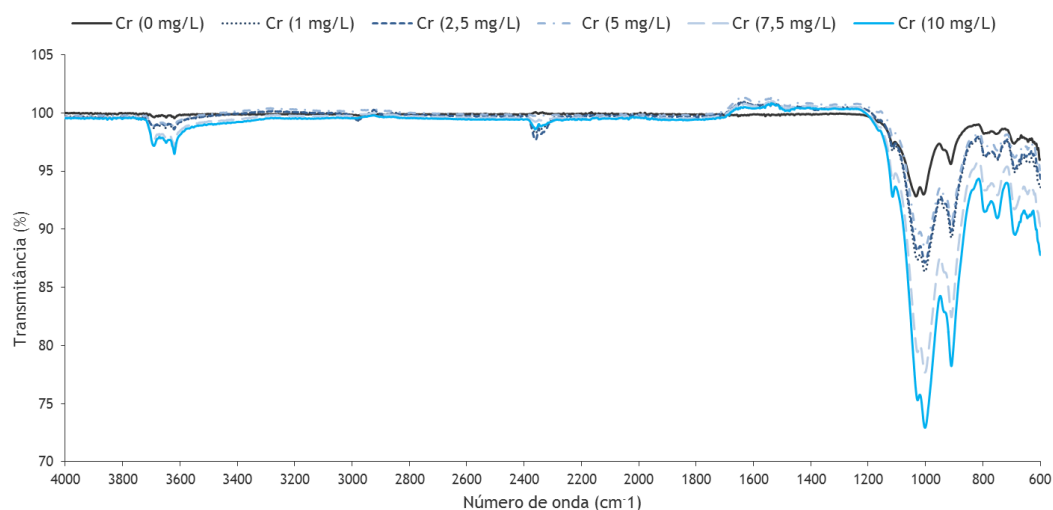


Figura V.3.3: Espectros de FTIR da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Cr (Ensaio XII.2.7)

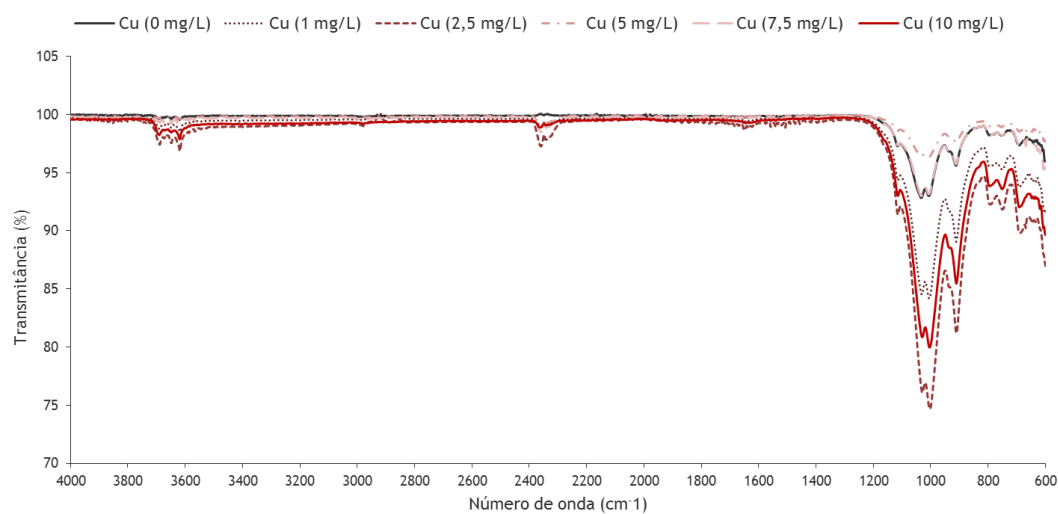


Figura V.3.4: Espectros de FTIR da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Cu (Ensaio XII.2.7)

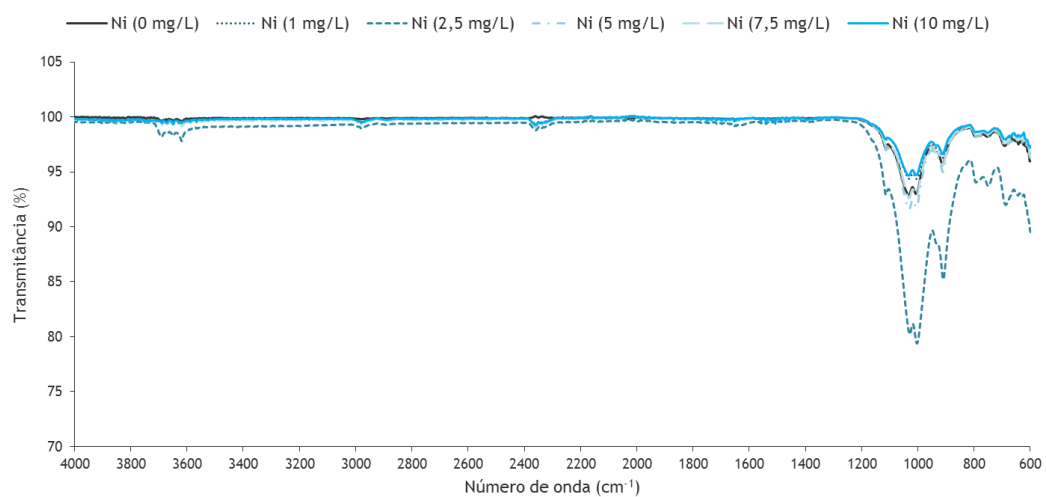


Figura V.3.5: Espectros de FTIR da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Ni (Ensaio XII.2.7)

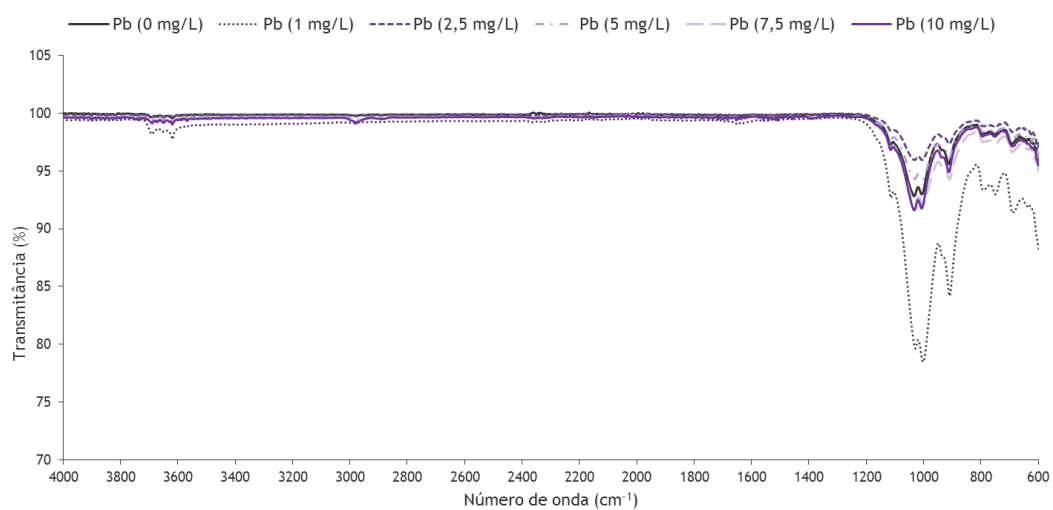


Figura V.3.6: Espectros de FTIR da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Pb (Ensaio XII.2.7)

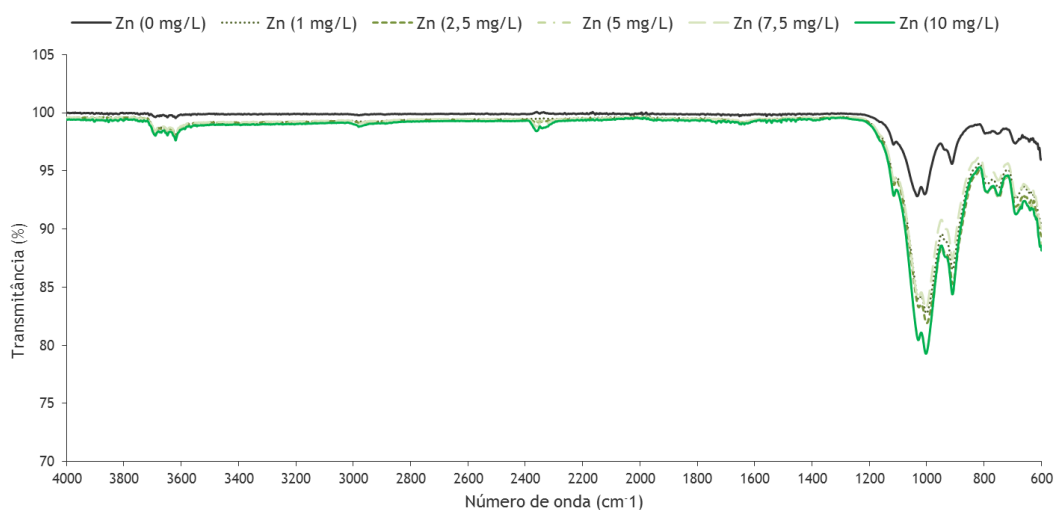


Figura V.3.7: Espectros de FTIR da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com Zn (Ensaio XII.2.7)

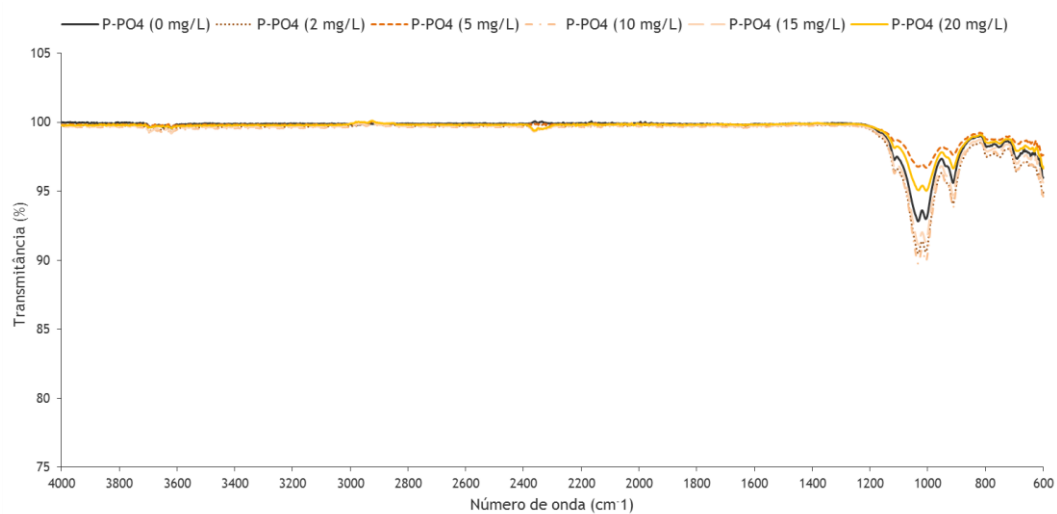


Figura V.3.8: Espectros de FTIR da amostra inicial de fino do solo e após os ensaios em *batch* com P-PO₄ (Ensaio XII.2.7)